

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516370

(P2005-516370A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 14/00

H01L 31/04

F I

H01M 14/00

H01L 31/04

Z NMP

Z

テーマコード (参考)

5F051

5H032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2003-564951 (P2003-564951)  
 (86) (22) 出願日 平成15年1月24日 (2003.1.24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年9月22日 (2004.9.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/002261  
 (87) 国際公開番号 W02003/065471  
 (87) 国際公開日 平成15年8月7日 (2003.8.7)  
 (31) 優先権主張番号 10/057,394  
 (32) 優先日 平成14年1月25日 (2002.1.25)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/351,691  
 (32) 優先日 平成14年1月25日 (2002.1.25)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/353,138  
 (32) 優先日 平成14年2月1日 (2002.2.1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

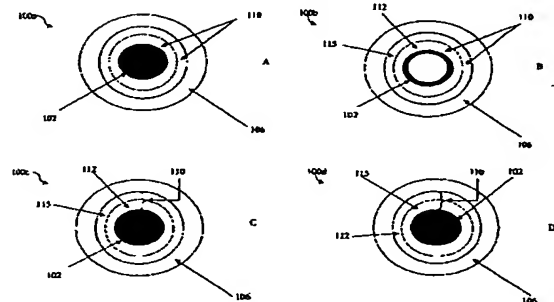
(71) 出願人 504284652  
 コナルカ テクノロジーズ インコーポレ  
 イテッド  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州018  
 52, ロウエル, フット・オブ・ジョン・  
 ストリート・ブート・ミル・サウス・10  
 0, サード・フロア  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聡  
 (74) 代理人 100076680  
 弁理士 溝部 孝彦  
 (74) 代理人 100121061  
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池繊維

## (57) 【要約】

太陽電池材料及び太陽電池製造法によって、繊維状太陽電池がもたらされる。当該繊維は、柔軟性織物あるいは編み物内部に形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

外表面を有する繊維コアと、  
前記繊維の周囲の光透過性導電体と、  
前記繊維コアの前記外表面と前記光透過性導電体との間に配置されている  
感光性ナノマトリクス材料と、  
電荷輸送材料と、  
を含む太陽電池材料。

## 【請求項 2】

前記繊維コアのガラス転移温度が、約 300℃未満である、請求項 1 に記載の太陽電池材料。 10

## 【請求項 3】

前記繊維コアのガラス転移温度が、約 25℃～約 150℃の範囲にある、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 4】

前記繊維コアが、柔軟なポリマー材料からなる、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 5】

前記繊維コアが、ポリエチレンテレフタレートからなる、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 6】

前記繊維コアが、フラックス、綿、ウール、絹糸、ナイロン、及びそれらの組合せから成る群から選択される材料からなる、請求項 1 に記載の太陽電池材料。 20

## 【請求項 7】

前記感光性ナノマトリクス材料が、ナノ粒子を含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 8】

前記感光性ナノマトリクス材料が、ヘテロ接合複合材料を含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 9】

前記感光性ナノマトリクス材料が、相互接続された 1 つ又は複数の金属酸化物ナノ粒子を含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。 30

## 【請求項 10】

前記感光性ナノマトリクス材料が、感光剤をさらに含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 11】

前記感光剤が、色素を含む、請求項 10 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 12】

前記感光剤が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される有機分子を含む、請求項 10 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 13】

前記電荷輸送材料が、電解質を含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。 40

## 【請求項 14】

前記電荷輸送材料が、レドックス系 (redox system) を含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 15】

前記繊維コアの前記外表面と前記光透過性導電体との間に配置されている触媒作用を示す媒体をさらに含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 16】

前記触媒作用を示す媒体が、白金を含む、請求項 15 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 17】

前記感光性ナノマトリクス材料が、平均粒径約 2 nm～約 100 nm の粒子を含む、請 50

求項 1 に記載の太陽電池材料。

【請求項 18】

前記感光性ナノマトリクス材料が、平均粒径約 10 nm ～ 約 40 nm の粒子を含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

【請求項 19】

前記繊維コアが、実質的に電気絶縁性である、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

【請求項 20】

前記繊維コアが、実質的に導電性である、請求項 1 に記載の太陽電池材料。

【請求項 21】

前記繊維コアの前記外表面上に配置された内部導電体をさらに含む、請求項 1 に記載の太陽電池材料。 10

【請求項 22】

請求項 1 に記載の太陽電池材料を含む製品。

【請求項 23】

請求項 1 に記載の太陽電池材料を含む柔軟性織物。

【請求項 24】

外表面を有し且つガラス転移温度が約 300℃未満である繊維コアと、  
前記繊維コアの前記外表面上に配置されている光転換材料と、  
を含む、太陽電池材料。

【請求項 25】

前記光転換材料が、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を含む、請求項 24 に記載の太陽電池材料。 20

【請求項 26】

前記光転換材料が、前記繊維コアの前記外表面上に配置されている内部導電体を含む、請求項 25 に記載の太陽電池材料。

【請求項 27】

外表面を有し且つ直径が約 500  $\mu\text{m}$  である繊維コアと、  
前記繊維コアの前記外表面上に配置されている光転換材料と、  
を含む太陽電池材料。

【請求項 28】

前記繊維コアの直径が、約 250  $\mu\text{m}$  未満である、請求項 27 に記載の太陽電池材料。 30

【請求項 29】

前記繊維コアの直径が、約 125  $\mu\text{m}$  未満である、請求項 27 に記載の太陽電池材料。

【請求項 30】

前記繊維コアのガラス転移温度が、約 300℃未満である、請求項 27 に記載の太陽電池材料。

【請求項 31】

前記光転換材料が、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を含む、請求項 27 に記載の太陽電池材料。

【請求項 32】

前記光転換材料が、前記繊維コアの前記外表面上に配置されている内部導電体を含む、請求項 27 に記載の太陽電池材料。 40

【請求項 33】

外表面を有する繊維コアと、  
前記外表面上に配置されている光転換材料と、  
前記光転換材料の周囲を覆っている導電体と、  
を含む、太陽電池材料。

【請求項 34】

前記繊維コアのガラス転移温度が、約 300℃未満である、請求項 33 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 35】

前記光転換材料が、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を含む、請求項 33 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 36】

前記光転換材料が、前記繊維コアの前記外表面上に配置されている内部導電体を含む、請求項 33 に記載の太陽電池材料。

## 【請求項 37】

太陽電池材料を形成する方法であって、  
外表面を有する繊維コアを設けるステップと、  
前記繊維コアの前記外表面上に感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を配置するステップと、  
前記繊維コアの周囲に光透過性導電体を配置するステップと、  
を包含する方法。 10

## 【請求項 38】

太陽電池材料を形成する方法であって、  
外表面を有し且つガラス転移温度が約 300℃未満である繊維コアを設けるステップと、  
前記繊維の前記外表面上に光転換材料を設けるステップと、  
を包含する方法。

## 【請求項 39】

前記光転換材料が、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を含む、請求項 38 に記載の方法。 20

## 【請求項 40】

前記繊維コアの前記外表面上に内部導電体を配置することをさらに含む、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 41】

太陽電池材料を形成する方法であって、  
外表面を有し且つ直径が約 500  $\mu\text{m}$  である繊維コアを設けるステップと、  
前記繊維コアの前記外表面上に光転換材料を配置するステップと、  
を包含する方法。 30

## 【請求項 42】

太陽電池材料を形成する方法であって、  
外表面を有する繊維コアを設けるステップと、  
前記繊維コアの前記外表面上に光転換材料を配置するステップと、  
前記光転換材料の周囲を覆う導電体を配置するステップと、  
を包含する方法。

## 【請求項 43】

外表面を有する繊維コアと、  
前記繊維コアの前記外表面に適用されている感光性ナノマトリクス材料と、  
その中に前記繊維コアを覆っている感光性ナノマトリクス材料、電化輸送材料及び対向電極が配置されている保護層と、  
を含む太陽電池繊維。 40

## 【請求項 44】

前記繊維コアが、実質的に導電性である、請求項 43 に記載の太陽電池繊維。

## 【請求項 45】

前記繊維コアが、実質的に電気絶縁性であり、且つ前記電気絶縁性繊維コア上に配置されている内部導電体をさらに含む、請求項 43 に記載の太陽電池繊維。

## 【請求項 46】

前記保護層が、柔軟性ポリマー材料からなる、請求項 43 に記載の太陽電池繊維。

## 【請求項 47】

前記感光性ナノマトリクス材料が、ナノ粒子を含む、請求項 4 3 に記載の太陽電池繊維

【請求項 4 8】

前記ナノ粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及び 1 つ又は複数のそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 4 7 に記載の太陽電池繊維。

【請求項 4 9】

前記対向電極が、白金を含む、請求項 4 3 に記載の太陽電池繊維。

【請求項 5 0】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質を含む、請求項 4 3 に記載の太陽電池繊維。

10

【請求項 5 1】

太陽電池繊維を形成する方法であって、  
外表面を有する繊維コアを設けるステップと、  
前記繊維コアの前記外表面上に感光性ナノマトリクス材料を適用するステップと、  
前記繊維コアを覆っている感光性ナノマトリクス材料、電荷輸送材料、及び対向電極を保護層内部に配置し、太陽電池繊維を形成するステップと、  
を包含する方法。

【請求項 5 2】

前記繊維コアが、実質的に導電性である、請求項 4 3 に記載の太陽電池繊維。

【請求項 5 3】

前記繊維コアが、実質的に電気絶縁性であり、且つ前記電気絶縁性繊維コア上に配置されている内部導電体をさらに含む、請求項 5 1 に記載の方法。

20

【請求項 5 4】

前記保護層が、柔軟性ポリマー材料からなる、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記感光性ナノマトリクス材料が、ナノ粒子を含む、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記ナノ粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、及び 1 つ又は複数のそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 5 5 に記載の方法。

30

【請求項 5 7】

前記対向電極が、白金を含む、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 8】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質を含む、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 9】

配置するステップが、前記保護層内部に、前記繊維コアを覆っている感光性ナノマトリクス材料、前記電荷輸送材料、及び前記対向電極を挿入し、太陽電池繊維を形成することを含む、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 6 0】

配置するステップが、前記繊維コアを覆っている感光性ナノマトリクス材料、前記電荷輸送材料、及び対向電極の上に、前記保護層をコーティングし、太陽電池繊維を形成することを含む、請求項 5 1 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、本願譲受人がその全てを所用している、2002年1月25日付け米国特許出願第10/057、394号、2002年1月25日付け米国分割特許出願第60/351、691号、2002年2月1日付け米国分割特許出願第60/353、138号、2002年3月29日付け米国分割特許出願第60/368、832号、2002年7月3

50

1日付け米国分割特許出願第60/400、289号に対する優先権を主張するものである。

#### 本発明の分野

本発明は、概して、太陽電池デバイスの分野、より詳細には、太陽電池繊維に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

#### 本発明の背景

液体電解質と、色素でコーティングされた焼結酸化チタンとの浸透ネットワーク (percolating network) から構成される薄膜太陽電池が、スイス連邦技術研究所において、マイケルグレッツェル博士らによって開発された。これらの太陽電池デバイスは、色素増感太陽電池 (“DSSC”) として称される電池の一般分類の範囲に含まれる。従来技術では、DSSCの製造には、ナノ粒子間の十分な相互接続性及びナノ粒子と透明基材との高い接着性を達成するために、高温焼結プロセス (>約400℃) が必要とされる。グレッツェル太陽電池は比較的安価な原材料から製造されるが、当該電池を製造するのに利用される高温焼結技術によって、電池基材はガラスのような剛体透明材料に制限され、それによって、その製造はパッチプロセスに限定される。さらに、前記剛体基材は、商業的、工業的、農業的、及び/又は軍事的用途のために、当該DSSCを柔軟性被覆物内に組み込むことを不可能とする。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0003】

一実施形態において、本発明は、柔軟性繊維として又は柔軟性繊維上に製造され得る太陽電池を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。加えて、本発明は、太陽電池、並びに連続製造プロセスによって繊維として太陽電池材料を容易に製造し得る太陽電池の製造法を提供する。本発明によれば、柔軟な太陽電池繊維は、柔軟な織物又は編み物へと組み合わせることができる。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0004】

一態様では、本発明は、外表面を有する繊維、光透過性導電体、感光性ナノマトリクス材料、及び電荷輸送材料からなる太陽電池材料を提供し、そこでは、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料は、繊維コアの外表面と光透過性導電体との間に配置されている。当該太陽電池材料の一実施形態では、繊維コアのガラス転移温度は、約300℃未満である。他の実施形態では、繊維コアのガラス転移温度は、約25℃～約150℃である。太陽電池材料の種々の実施形態において、繊維コアは、柔軟なポリマー材料 (例えば、ポリエチレンテレフタレート)、フラックス、綿、ウール、絹糸、ナイロン、及び/又はそれらの組合せを含む。種々の実施形態において、感光性ナノマトリクス材料は、ナノ粒子あるいはヘテロ接合複合材料を含む。感光性ナノマトリクス材料は、相互接続している1つ又は複数の種類の金属酸化物ナノ粒子を含むことができ、感光剤も含むことができる。感光剤には、色素、又は、例えばキサンチン、シアニン、メロシアニン、フクロシアニン、又はピロールのような有機分子を用いることができる。一実施形態では、電荷輸送材料は、電解質又はレドックス系を含む。

#### 【0005】

本発明の本態様の一実施形態では、太陽電池材料は、前記外表面と光透過性導電体との間に配置されている触媒作用を示す媒体を含む。当該触媒作用を示す媒体には、例えば白金を用いることができる。他の実施形態では、感光性ナノマトリクス材料は、平均粒径約2nm～約100nm、例えば約10nm～約40nm、の粒子を含む。太陽電池材料の一実施形態では、繊維コアは、実質的に電気絶縁性である。他の実施形態では、繊維コアは、実質的に導電性である。太陽電池材料は、繊維コアの外表面上に配置されている内部導電体を含むことができる。一実施形態では、本発明は、当該太陽電池材料を含む製品を提供する。他の実施形態では、太陽電池材料から柔軟性織物を製造する。

10

20

30

40

50

## 【0006】

他の態様では、本発明は、外表面を有し、ガラス転移温度が約300℃未満である繊維コア、及び前記繊維コアの前記外表面上に配置されている光転換材料からなる太陽電池材料を提供する。一実施形態では、光転換材料は、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料からなる。当該光転換材料は、繊維コアの外表面上に配置されている内部導電体を有することができる。

## 【0007】

他の態様では、本発明は、(1)外表面を有し且つ直径約500μm未満の繊維コア及び(2)繊維コアの外表面上に付着している光転換材料を含む、太陽電池材料を提供する。当該太陽電池の一実施形態では、繊維コアの直径は約250μm未満である。他の実施形態では、繊維コアの直径は約125μm未満である。繊維コアのガラス転移温度は約300℃未満である。一実施形態では、光転換材料は、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を含む。光転換材料はまた、繊維コアの外表面上に配置されている内部導電体も有する。

10

## 【0008】

他の態様では、本発明は、外表面を有する繊維コア、該繊維コア上に配置されている光転換材料、及び光転換材料の周囲を覆っている導電体を含む。当該太陽電池の一実施形態では、繊維コアのガラス転移温度は約300℃未満である。他の実施形態では、光転換材料は、感光性ナノマトリクス材料及び電荷輸送材料を含む。当該光転換材料はまた、繊維コアの外表面上に配置されている内部導電体も備える。

20

## 【0009】

さらなる態様では、本発明は、太陽電池繊維の形成法を提供する。当該方法は、外表面を有する繊維コアを設けること、繊維コアの外表面上に感光性ナノマトリクス材料を適用すること、及び感光性ナノマトリクス材料で覆われている繊維コア、電荷輸送材料及び対向電極を保護層内に挿入し、太陽電池繊維を形成すること、及び／又は保護層を、感光性ナノマトリクス材料で覆われている繊維コア、電荷輸送材料、及び対向電極上にコーティングし、太陽電池繊維を形成すること、を包含する。

## 【0010】

他の態様では、本発明は、外表面を有する繊維コア、繊維コアの外表面に適用されている感光性ナノマトリクス材料、及び保護層からなる太陽電池繊維を提供する。感光性ナノマトリクス材料で覆われている繊維コア、電荷輸送材料、及び対向電極は、前記保護層内部に配置されている。一実施形態では、当該背にコアは、実質的に導電性である。あるいはまた、当該繊維コアは、実質的に電気絶縁性であり、電気絶縁性繊維コア上に配置された内部導電体を備える。一実施形態では、当該保護層は、柔軟なポリマー材料を含む。感光性ナノマトリクス材料には、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそれらの組合せなどのナノ粒子が含まれ得る。電荷輸送材料には、レドックス電解質が含まれ得る。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明の他の態様及び利点は、例示するためにのみ本発明の原理を説明する、以下の図面、詳細な説明、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

40

## 【0012】

上記本発明の先述の及び他の目的、特徴、及び利点は、添付の図面と共に種々の例示的实施形態に関する以下の説明を読むことで、より十分に理解されよう。図面に関しては、種々の図面を通して、同じ符号は概して同じ要素を示している。図面は、必ずしも正確な縮尺率のものではなく、一般に、本発明の原理を表す箇所を強調している。

## 【0013】

例示的实施形態の説明

## A. 太陽電池繊維

50

図1A-1Dは、太陽電池繊維の種々の例示的实施形態100a、100b、100c及び100d（まとめて「100」）を図示しており、それは、導電性繊維コア102、著しく光透過性である導電体106、及び導電性繊維コア102と著しく光透過性である導電体106との間に配置されている光転換材料110を備える。本明細書で用いるとき、「著しく光透過性である導電体」とは、操作波長領域において、当該伝導体上に入射した可視光のうち少なくとも約60%を透過させるよう適合された導電体を意味する。

#### 【0014】

導電性繊維コア102は、多くの形状をとり得る。図1Aに図示した一実施形態では、導電性繊維コア102は、実質的に稠密である。図1Bは、実質的に中空の導電性繊維コアを示している。図1C-1Dの例示的实施形態によれば、光転換材料110は、感光性ナノマトリクス材料112と電荷輸送材料115を含む。電荷輸送材料115は、層を形成したり、感光性ナノマトリクス層112に分布したり、あるいはその両方の組合せとすることができる。図1Cを参照すると、感光性ナノマトリクス材料112が導電性繊維コア102に隣接している。図1Dを参照すると、電荷輸送材料115が導電性繊維コア102に隣接している。

#### 【0015】

図2A-2Dは、太陽電池繊維の種々の実施形態200a、200b、200c及び200d（まとめて「200」）を図示しており、その各々は、導電性繊維コア202、著しく光透過性である導電体206、及び導電性繊維コア202と著しく光透過性である導電体206との間に配置されている光転換材料210を備えている。導電性繊維コア202は、実質的に稠密又は実質的に中空とし得る。図2A-2Dの例示的实施形態によると、光転換材料210は、感光性ナノマトリクス材料212と電荷輸送材料215を含む。電荷輸送材料215は、層を形成したり、感光性ナノマトリクス材料212に分布したり、あるいはその両方の組合せとし得る。太陽電池材料200はまた、電荷輸送材料215に隣接して配置されている触媒作用を示す媒体221を含み、それによって、著しく光透過性である導電体206及び導電性繊維コア202から電荷輸送材料215への電荷輸送あるいは電流の流れを促進することができる。

#### 【0016】

図2Aに記載の太陽電池繊維200aは、光転換材料210が、触媒作用を示す媒体221と導電性繊維コア202との間に配置されていることを示す。この例示的实施形態では、感光性ナノマトリクス材料212は、導電性繊維コア202に隣接している。図2Bにおいて図示される太陽電池繊維200cでは、触媒作用を示す媒体221は、導電性繊維コア202と光転換材料210との間に配置されている。図2Cに関しては、太陽電池繊維200cは、著しく光透過性である導電体206の少なくとも一部の上に保護層224が配置されている、太陽電池繊維200aからなる。図2Dに関しては、太陽電池繊維200dは、著しく光透過性である導電体206の少なくとも一部の上に保護層224が配置されている、太陽電池繊維200bからなる。

#### 【0017】

導電性繊維コア102及び202、並びに得られる太陽電池繊維100及び200は、実質的に円状の断面を有するように図1及び2では図示されているが、それらの断面は、実質的に円状であることには限定されない。導電性繊維コア102及び202、並びに太陽電池繊維100及び200に関する他の適切な断面形状として、例えば、実質的に正方形、長方形、楕円形、三角形、台形、多角形、アーチ状、及び不規則形状でさえあるものが挙げられる。加えて、導電性繊維コア102及び202は、単一鎖の繊維又は複数鎖の繊維（例えば、螺旋状繊維）とし得る。

#### 【0018】

本発明の例示的な実施形態によれば、導電性繊維コア102及び202は、広範な厚さを有し得る。繊維厚さは、他の因子の中でも、例えば、所望の長さ、柔軟性、電流搬送能、電圧搬送能、コスト、織物への製造のし易さ、及び外観に応じて、選択することができる。導電性繊維コア102及び202の厚さは、顕微鏡のしきい値のそれ（約100オン

10

20

30

40

50



グストローム) ~ヒトの毛髪のそれ (約  $125\ \mu\text{m}$ ) からロープのそれ (約  $1\ \text{cm}$ ) の範囲とし得る。他の例示的实施形態では、導電性繊維コア102及び202の厚さは、約  $1\ \mu\text{m}$  ~ 約  $10\ \mu\text{m}$  である。他の種の例示的实施形態では、導電性繊維コア102及び202の厚さは、約  $75\ \mu\text{m}$  ~ 約  $1000\ \mu\text{m}$  である。

#### 【0019】

多くの材料が、導電性繊維コア102及び202として用いるのに適している。これらの材料として、例えば、金属、金属酸化物、導電性ポリマー、及び充填ポリマーが挙げられる。適切な金属として、限定はしないが、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム、鉄、チタン、及びそれらの合金が挙げられる。適切な金属酸化物として、限定はしないが、インジウムスズ酸化物 (ITO)、フッ素ドープドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などが挙げられる。適切な導電性ポリマーとして、限定はしないが、五フッ化ヒ素をドープしたポリアニリン及びポリアセチレンが挙げられる。充填ポリマーとして、限定はしないが、フラーレン充填ポリマー及びカーボンブラック充填ポリマーが挙げられる。

#### 【0020】

種々の例示的实施形態では、太陽電池繊維100及び200は、以下にさらに説明する方法で、柔軟な織物へと組み合わされる。導電性繊維コア102及び202の材料は、有色繊維あるいは無色の繊維を生成するように選択することができる。従って、柔軟な織物の色は、利用可能な種々の色から、導電性繊維コア102及び202を選択することによって生成される。導電性繊維コア102及び202はまた、透明、半透明、又は不透明とすることができる。例えば、導電性繊維コア102及び202は透明且つ著しく光透過性となることができ、及び/又はそれらの関連する光転換材料110及び220に光を導くことができる。

#### 【0021】

図3A-3Dは、太陽電池繊維の種々の例示的实施形態300a、300b、300c及び300d (まとめて「300」) を図示しており、その各々は、電気絶縁性繊維コア302、該電気絶縁性繊維コア302の外表面上に配置されている内部導電体304、著しく光透過性である導電体306、及び内部導電体304と著しく光透過性である導電体306との間に配置されている光転換材料310を備える。

#### 【0022】

電気絶縁性繊維コア302は、多くの形状をとり得る。図3Aでは、電気絶縁性繊維コア302は、実質的に稠密である。図3Bは、実質的に中空である電気絶縁性繊維コア302を図示している。図3C-3Dの例示的实施形態によれば、光転換材料310は、感光性ナノマトリクス材料312及び電荷輸送材料315を含む。電荷輸送材料315は、層を形成したり、感光性ナノマトリクス材料312に分布したり、あるいはその両方の組合せとし得る。図3Cを参照すると、感光性ナノマトリクス材料312が内部導電体304に隣接している。図3Dを参照すると、電荷輸送材料315が内部導電体304に隣接している。

#### 【0023】

図4A-4Dは、太陽電池繊維の種々の例示的实施形態400a、400b、400c及び400d (まとめて「400」) を図示しており、その各々は、電気絶縁性繊維コア402、該電気絶縁性繊維コアの外表面上に配置されている内部導電体404、著しく光透過性である導電体406、及び内部導電体404と著しく光透過性である導電体406との間に配置されている光転換材料410を備える。電気絶縁性繊維コア402は、実質的に稠密又は実質的に中空とし得る。図4A-4Dの例示的实施形態によれば、光転換材料410は、感光性ナノマトリクス材料412と電荷輸送材料415を含む。電荷輸送材料415は、層を形成したり、感光性ナノマトリクス材料412、あるいはその両方の組合せとし得る。太陽電池繊維400はまた、電荷輸送材料415に隣接して触媒作用を示す媒体421も備えており、それによって、著しく光透過性である導電体406及び電気絶縁性繊維コア402から電荷輸送材料415への電荷輸送あるいは電流の流れが促進される。

## 【0024】

図4Aに図示される太陽電池繊維400aに関しては、光転換材料410は、触媒作用を示す媒体421と内部導電体404との間に配置されている。この例示的实施形態では、感光性ナノマトリクス材料412が内部導電体404に隣接している。図4Bに図示される太陽電池繊維400bは、触媒作用を示す媒体421が、内部導電体404と光転換材料410との間に配置されていることを図示している。図4Cでは、太陽電池繊維400cは、著しく光透過性である導電体406の少なくとも一部の上に保護層424が配置されている、太陽電池繊維400aからなる。図4Dでは、太陽電池繊維400dは、著しく光透過性である導電体406の少なくとも一部の上に保護層424が配置されている、太陽電池繊維400bからなる。

10

## 【0025】

電気絶縁性繊維コア302及び402、並びに得られる太陽電池繊維300及び400は、実質的に円状の断面を有するように図示されているが、当該断面は、実質的に円状であることに限定されるものではない。導電性繊維コア302及び402、並びに太陽電池繊維300及び400に関する他の適切な断面形状として、例えば、実質的に正方形、長方形、楕円形、三角形、台形、多角形、アーチ状、及び不規則な形状でさえあるものが挙げられる。加えて、導電性繊維コア302及び402は、単一鎖の繊維あるいは複数鎖の繊維（例えば、螺旋状繊維）とし得る。

## 【0026】

本発明の例示的实施形態によれば、導電性繊維コア302及び402は、広範な厚さを有し得る。繊維の厚さは、他の因子の中でも、例えば、所望の長さ、柔軟性、電流搬送能力、電圧搬送能力、コスト、織物への製造のし易さ、外観に基づいて、選択することができる。導電性繊維コア302及び402の厚さは、顕微鏡のしきい値のそれ（約100オングストローム）〜ヒトの毛髪のそれ（約125 $\mu\text{m}$ ）からロープのそれ（約1cm）の範囲とし得る。他の例示的な実施形態では、導電性繊維コア302及び402の厚さは、約1 $\mu\text{m}$ 〜約10 $\mu\text{m}$ である。他の種の例示的实施形態では、導電性繊維コア302及び402の厚さは、約75 $\mu\text{m}$ 〜約1000 $\mu\text{m}$ である。

20

## 【0027】

多くの材料が、電気絶縁性繊維コア302及び402として使用するのに適している。これらの材料として、例えば、ガラス、在来繊維、及び絶縁ポリマーやプラスチックが挙げられる。適切な在来繊維として、限定はしないが、フラックス、綿、ウール、絹糸、ナイロン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。適切な絶縁ポリマーやプラスチックとして、限定はしないが、ポリアラミド（例えば、デュポン社から入手可能なKEVLAR）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（PEN）、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、あるいはそれらの組合せが挙げられる。

30

## 【0028】

種々の例示的实施形態では、太陽電池繊維300及び400は、以下により詳細に説明する方法で、柔軟な織物へと組み合わされる。導電性繊維コア302及び402の材料は、有色繊維又は無色の繊維を精製するよう選択し得る。従って、柔軟な織物の色は、利用可能な種々の色から、電気絶縁性繊維コア302及び402を選択することによって、生成することができる。電気絶縁性繊維コア302及び402はまた、透明、半透明、又は不透明とし得る。例えば、電気絶縁性繊維コア302及び402は、透明且つ著しく光透過性であり、及び／又はそれらに対応する光転換材料310及び410に光を導くことができる。

40

## 【0029】

内部導電体304及び404には、任意の適切な伝導性材料が含まれ得る。種々の例示的实施形態において、内部導電体304及び404は著しく光透過性である。内部導電体304及び404に適する材料として、限定はしないが、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム、鉄、それらの合金、ITO、並びにポリアニリンやアニリンのような導電性が

50

リマーが挙げられる。種々の例示的实施形態において、内部導電体304及び404の厚さは、約0.5 $\mu$ m～約5 $\mu$ mである。好ましくは、内部導電体304及び404の厚さは、約0.5 $\mu$ m～約1 $\mu$ mである。

#### 【0030】

種々の例示的实施形態では、太陽電池繊維100、200、300及び400は、ガラス転移温度が約10℃～約300℃である、導電性繊維コア102及び202、又は電気絶縁性背にコア302及び402を備える。例えば、電気絶縁性繊維コア302及び402に適している材料は、ガラス転移温度約45℃のPETである。しかしながら、必ずしも、太陽電池繊維100、200、300及び400に適している材料の全てがガラス転移温度を有してはいないことを理解されたい。それらの材料に関しては、重要な温度は、(1)光転換材料110、210、310及び410を形成する材料の相互接続が破壊される際の温度、(2)光転換材料110、210、310及び410と、(i)導電性繊維コア102及び202との、(ii)内部導電体304及び404との、及び／又は(iii)著しく光透過性である導電体106、206、306及び406との間の電氣的接続が破壊される際の温度、である。

#### 【0031】

図1-4に記載の例示的实施形態を参照すると、著しく光透過性である導電体106、206、306及び406として、例えばITO、フッ素ドープドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などのような透明材料が挙げられる。著しく光透過性である導電体106、206、306及び406は有色又は無色とし得る。好ましくは、著しく光透過性である導電体106、206、306及び406は、無色透明である。さらに、著しく光透過性である導電体106、206、306及び406は、得られる太陽電池繊維100、200、300及び400が柔軟性であるように、それらの対応する光転換材料110、210、310及び410上に配置されることが好ましい。種々の例示的实施形態では、著しく光透過性である導電体106、206、306及び406の厚さは、約100nm～約500nmである。他の例示的实施形態では、著しく光透過性である導電体106、206、306及び406の厚さは、約150nm～約300nmである。

#### 【0032】

種々の例示的实施形態では、光転換材料110、210、310及び420の厚さは、約1 $\mu$ m～約5 $\mu$ mである。他の例示的实施形態では、光転換材料110、210、310及び410の厚さは、約5 $\mu$ m～約20 $\mu$ mである。種々の例示的实施形態において、光転換材料110及び310は、ヘテロ接合複合材料を含む。適切なヘテロ接合複合材料には、フラーレン(例えば、C<sub>60</sub>)、フラーレン粒子、あるいはカーボンナノチューブが含まれる。ヘテロ接合複合材料は、ポリチオフェンあるいは他のいくつかの正孔輸送材料中に分散させることができる。種々の例示的实施形態において、ヘテロ接合複合材料には、個々のフラーレン、又は平均粒径約14nm～500nmのフラーレン粒子が含まれる。適切なヘテロ接合複合材料の他の例は、ポリチオフェン及びポリキノリンのような共役ポリマーを含む複合物、及び非ポリマー材料と関連しているポリフェニレンビニレンのような共役ポリマーの複合物である。

#### 【0033】

種々の例示的な実施形態では、感光性ナノマトリクス材料112、212、312及び412の周期的構造をもつ必要はなく、粒子や層領域は規則的に整列している、即ち、繰り返しアレイあるいは周期的アレイである必要はない。種々の例示的实施形態において、当該ナノマトリクス材料112、212、312及び412の厚さは、約0.5 $\mu$ m～約20 $\mu$ mとし得る。

#### 【0034】

種々の例示的实施形態では、感光剤によって、感光性ナノマトリクス材料112、212、312及び412に感光性が付与される。当該感光剤によって、入射可視光の電気への転換が促進され、所望の太陽電池効果を生み出すことができる。感光剤は、入射光を吸収し、当該感光剤内での電子励起に帰着すると考えられている。次いで、励起電子のエネ

ルギーは、感光剤の励起レベルから感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 の伝導帯へと移動する。この電子の移動は、電荷の効果的分離及び所望の太陽電池効果に帰着する。従って、ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 の伝導帯にある電子は、太陽電池繊維 1 0 0、2 0 0、3 0 0 及び 4 0 0 に電氣的に接続されている外部負荷を駆動するために利用される。

#### 【0035】

感光剤は、感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 上に吸着（化学吸着及び／又は物理吸着の何れか）し得る。感光剤は、感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 の表面上、感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 の全体、あるいはその両方に吸着し得る。当該感光剤は、例えば、その操作範囲波長の光子吸収能、ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 の伝導帯におけるその自由電子（又は正孔）生成能、及びそのナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 との錯体形成能あるいはナノマトリクス層 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 に対するその吸着能に応じて、選定される。適切な感光剤として、例えば、カルボキシ基及び／又は水酸基のような官能基を有し、ナノ粒子とキレート化し得る色素が挙げられる。適切な色素として、限定はしないが、ボルフィリン、フタロシアニン、メロシアニン、シアニン、スクアレート（squarate）、エオシン、キサンチン、ピロール、及びシス-ビス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）（“N3 色素”）；トリス（イソチオシアナト）-ルテニウム（II）-2,2' ; 6',2' '-ターピリジン-4,4',4' '-トリカルボン酸；シス-ビス（イソシアナト）（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）ビス-テトラブチルアンモニウム；シス-ビス（イソシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）ルテニウム（II）；及びトリス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）ルテニウム（II）ジクロリドなどの金属含有物が挙げられ、その全てはソラロニクス社から入手可能である。

#### 【0036】

好ましくは、感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 は、相互接続された 1 つ又は複数の種類の金属酸化物ナノ粒子を含む。適切なナノ粒子材料には、限定はしないが、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニオブ、ストロンチウム、タンタル、スズ、テルビウム、及びタングステンの、酸化物、硫化物、セレン化物、及びテルル化物、又は 1 つ又は複数のそれらの組合せが含まれる。例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、チタン酸ナトリウム、及びニオブ酸カリウムが、適切なナノ粒子原料である。種々の例示的实施形態では、感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 は、平均粒径約 2 nm～約 100 nm のナノ粒子を含む。他の例示的实施形態では、感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 は、平均粒径約 10 nm～約 40 nm のナノ粒子を含む。好ましくは、当該ナノ粒子は、平均粒径約 20 nm の二酸化チタン粒子である。

#### 【0037】

光転換材料 1 1 0、2 1 0、3 1 0 及び 4 1 0 の電荷輸送材料 1 1 5、2 1 5、3 1 5 及び 4 1 5 部分には、基盤電位あるいは電流源からそれに対応する感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2（及び／又は感光性ナノマトリクス材料 1 1 2、2 1 2、3 1 2 及び 4 1 2 の感光剤）への電荷の輸送を促進する任意の材料を用いることができる。適切な電荷輸送材料 1 1 5、2 1 5、3 1 5 及び 4 1 5 の一般的種類として、限定はしないが、溶媒ベースの液体電解質、高分子電解質、ポリマー電解質、固体電解質、n 型、p 型の導電性ポリマー、及びゲル電解質が挙げられる。一般に、電荷輸送材料 1 1 5、2 1 5、3 1 5 及び 4 1 5 の厚さは、約 2  $\mu\text{m}$ ～約 20  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0038】

種々の例示的实施形態において、電荷輸送材料 1 1 5、2 1 5、3 1 5 及び 4 1 5 は、レドックス系を含む。適切なレドックス系には、例えば、有機及び／又は無機のレドックス系が含まれる。より詳細には、当該レドックス系には、例えば、セリウム（III）硫化

物／セリウム (IV)、臭化ナトリウム／臭素、ヨウ化リチウム／ヨウ素、 $\text{Fe}^{2+}$ ／ $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ ／ $\text{Co}^{3+}$ 、及び／又はビオロゲンを用いることができる。

#### 【0039】

電荷輸送材料115、215、315及び415はまた、ポリマー電解質も含むことができる。種々の例示的实施形態において、ポリマー電解質には、ポリ（ビニルイミダゾリウムハロゲン化物）及び／又はポリ（ビニルピリジニウム塩）が含まれる。固体電解質として、ヨウ化リチウム、ヨウ化ピリジニウム、及び／又は置換イミダゾリウムヨウ化物を挙げることができる。

#### 【0040】

種々の例示的实施形態によれば、電荷輸送材料115、215、315及び415は、ポリマー高分子電解質を含むことができる。当該高分子電解質は、重量で約5%～約100%（例えば、5～60%、5～40%、あるいは5～20%）のポリマー、例えばイオン伝導性ポリマーと、重量で約5%～約95%、例えば約35～95%、60～95%、あるいは80～95%の可塑剤と、約0.05M～約10Mのレドックス電解質、例えば約0.05M～約10M、例えば0.05～2M、0.05～1M、あるいは0.05～0.5Mの有機又は無機ヨウ化物と、約0.01M～1M、例えば0.05～5M、0.05～2M、あるいは0.05～1Mのヨウ素を含む。イオン伝導性ポリマーとして、例えば、ポリエチレンオキサライド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（アクリル酸）（PMMA）、ポリエーテル、及びポリフェノールが挙げられる。適切な可塑剤の例として、限定はしないが、炭酸エチル、炭酸プロピレン、炭酸塩混合物、有機リン酸塩、及びジアルキルフタレートが挙げられる。

#### 【0041】

種々の例示的实施形態では、触媒作用を示す媒体221及び421は、それらと対応する電荷輸送材料215及び415と電気接触している。当該触媒作用を示す媒体221及び421には、例えば、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムあるいは白金が含まれる。好ましくは、触媒作用を示す媒体221及び421にはまた、チタン、あるいは他の適切な金属が含まれ、それによって、著しく光透過性である導電体206及び406、導電性繊維コア202、又は電氣的絶縁性繊維コア402上に配置されている内部導電体404に対する、当該触媒作用を示す媒体の接着が促進される。好ましくは、当該チタンは、厚さ約10オングストロームの領域として及び層として配置される。種々の実施形態において、触媒作用を示す媒体221及び421は、厚さ約13オングストローム～約50オングストロームの白金層を含む。さらに他の例示的实施形態では、触媒作用を示す媒体221及び421は、厚さ約25オングストロームの白金層である。

#### 【0042】

種々の例示的实施形態では、保護層224及び424には、適切に光を透過させる任意の材料が含まれる。保護層224及び424に適している材料として、限定はしないが、マイラーポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ尿素、ポリウレタン、エポキシなどが挙げられる。好ましくは、保護層224及び424の厚さは、約1μmより大きい。

#### 【0043】

図5は、繊維502、著しく光透過性である導電体506内に埋め込まれている1つ又は複数のワイヤ504、感光性ナノマトリクス材料512、電荷輸送材料515、及び保護層524を備える、太陽電池材料500を図示している。ワイヤ504は、電荷輸送材料515にも部分的に埋め込まれており、それによって、例えば、当該太陽電池材料500と外部負荷の電気接続を促進したり、著しく光透過性である導電体506を補強したり、及び／又は当該太陽電池材料500の柔軟性を保つことができる。好ましくは、当該ワイヤ504は、導電体であり、詳細には、金属導電体である。適切なワイヤ504の材料として、限定はしないが、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム、鉄、及びそれらの合金が挙げられる。例示的な一実施形態では、ワイヤ504の厚さは約0.5μm～約100μmである。他の例示的实施形態では、ワイヤの厚さは、約1μm～約10μmであ

10

20

30

40

50

る。

#### 【0044】

図6A及び6Bは、導電性繊維コア602、著しく光透過性である導電体606、及び導電性繊維コア602と著しく光透過性である導電体606との間に配置されている光転換材料610を有する、太陽電池材料600の形成法を示している。当該方法によれば、導電性繊維コア602の外表面を二酸化チタンナノ粒子でコーティングする。次いで、当該ナノ粒子を、例えば、焼結することによって、又は好ましくは当該ナノ粒子を後により詳しく記載する例えばポリ(n-ブチルチタネート)のような反応性ポリマー結合剤と接触させることによって、相互に接続させる。次いで、相互に接続した二酸化チタンナノ粒子を、例えば、 $3 \times 10^{-4}$  MのN3-色素溶液のような感光剤と1時間接触させ、感光性ナノマトリクス材料612を形成する。次いで、ゲル状電解質を含む電荷輸送材料615を前記感光性ナノマトリクス材料612上にコーティングして、太陽電池材料610を完成させる。

10

#### 【0045】

図6Bを参照すると、白金めっき処理されたITO層がコーティングされた厚さ約2.5  $\mu\text{m}$ ～約6  $\mu\text{m}$ の透明ポリマー製細片を、太陽電池材料600の周りにらせん状に巻き、細片625の白金めっき側が電荷輸送材料615と接触するようにした。この例示的实施形態では、透明ポリマーからなる細片625は、著しく光透過性である導電体606である。他の例示的实施形態では、著しく光透過性である導電体606は、図1-4に関して上述した材料を用いて形成される。

20

#### 【0046】

図6Cは、導電性繊維コア602と著しく光透過性である導電体606との間に配置されている光転換材料610を有する、完成した太陽電池材料630の例示的な一実施形態の断面図を示している。当該太陽電池材料630はまた、電荷輸送材料615と接触している触媒作用を示す媒体635、及び著しく光透過性である導電体606上に配置されている保護作用のあるポリマー層640も備えている。

#### 【0047】

図6A及び6Bに図示される方法の他の実施形態では、導電性繊維コア602が、内部導電体を形成する白金層でコーティングされた電気絶縁性繊維コアと入れ替わっている。次いで、次の光転換材料610の形成並びに細片625によるらせん状包装を上述のように進行させ、太陽電池材料を形成させる。

30

#### 【0048】

図7を参照すると、他の例示的实施形態では、太陽電池材料700は、白金あるいは白金めっき処理されたワイヤ705を、導電性繊維コア又は絶縁性繊維コア上に配置された内部導電体の何れかの上に配置されている光転換材料を備えるコア727の周囲に巻き付けることによって形成される。白金めっき処理されたITO層でコーティングされている、透明ポリマー製細片750を、コア727の周りにらせん状に巻き付けて、当該細片750の白金めっき側がワイヤ705及びコア727の電荷輸送材料と接触するようにした。

#### 【0049】

図8A-8Cは、本発明に従って構築された、太陽電池材料800の他の例示的实施形態を示している。当該太陽電池材料800は、金属製の導電性部分802と織物部分803を有する、金属織物繊維801を含んでいる。織物部分803には、導電性のもの、又は導電体によりコーティングされた絶縁性のものを用いることができる。図8Bを参照すると、二酸化チタンナノ粒子分散物が、金属織物繊維801の織物部分803の外表面の一部の上にコーティングされる。次いで、後により詳細に記載するポリ(n-ブチルチタネート)のような反応性ポリマー結合剤と当該粒子とを接触させることによって、当該粒子を相互接続させることが好ましい。次いで、相互に接続した二酸化チタンナノ粒子をN3色素溶液のような感光剤と1時間接触させて、感光性ナノマトリクス材料812を形成することができる。

40

#### 【0050】

50

図8Cを参照すると、次いで、固体電解質をはじめとする電荷輸送材料815を織物部分803上にコーティングする。白金めっき処理されたITOでコーティングされているPET製細片825を、感光性ナノマトリクス材料812及び電荷輸送材料815の上に配置する。白金めっき処理されたITOは、電荷輸送材料815と接触している。

#### 【0051】

上述のように、太陽電池繊維100、200、300及び400を用いて、太陽電池織物を形成することができる。得られる太陽電池織物は、柔軟な織物、半剛体織物、あるいは剛体織物とすることができる。当該太陽電池の剛性は、例えば、織りの細かさ、用いる太陽電池材料鎖の太さ、及び／又は用いる太陽電池材料の剛性を変化させることによって、選択することができる。太陽電池材料は、例えば、他の材料と共に又は他の材料を用いずに織って太陽電池織物を形成することができる。加えて、本発明によって構築された太陽電池材料鎖は、織物を形成するために、互いに溶接することができる。

#### 【0052】

図9は、本発明による、太陽電池繊維901を含む太陽電池織物900の例示的な一実施形態を示している。図示されるように、太陽電池織物900はまた、非太陽電池繊維903も含んでいる。種々の例示的实施形態では、非太陽電池繊維903は、太陽電池繊維と取り替えられている。図9はまた、太陽電池織物900上に形成され且つ外部負荷と接続されることで電気回路を形成する、アノード910及びカソード920を図示している。アノード910は、導電性繊維コア又は絶縁性繊維コア上の導電体によって形成することができ、カソード920は、著しく光透過性である導電体によって形成することができる。図9では、太陽電池織物900の各端は、太陽電池繊維901から形成されたアノード910とカソード920とが交互になるように構築されている。他の例示的实施形態では、太陽電池織物900の各端は、たった1つのアノード又はたった1つのカソードから構築されており、その両方が、太陽電池繊維、非太陽電池繊維、あるいはその両方の組合せのいずれかから形成されている。

#### 【0053】

図10は、2つの太陽電池材料要素から形成された太陽電池織物1000を図示している。当該例示的实施形態によれば、各々の要素は、メッシュとして形成されており、そこでは、一方のメッシュがアノード1010として機能し、他方がカソード1020として機能する。各々のメッシュ（即ち、要素）は、外部負荷の対向電極に接続される異なる母線に接続されている。従って、単一の、大面積の、織物状の太陽電池が製造される。

#### 【0054】

当該例示的实施形態によれば、メッシュ材料には、繊維材料に適する任意の材料を用いることができる。例えば、メッシュ材料は、導電性繊維コア、導電体によりコーティングされている絶縁性繊維コア、又はその両方の組合せを含むことができる。一実施形態では、アノードメッシュは、ITOのレッドックス電位にほぼ等しいそれを有する金属繊維から形成される。他の実施形態では、メッシュは、可塑性繊維、例えば真空蒸着や電着によって金属で被覆されたナイロン、から構成される。

#### 【0055】

例示的な一実施形態では、太陽電池織物1000のアノード1010メッシュは、例えば懸濁液中での浸漬あるいはスロットコーティングによって二酸化チタンナノ粒子分散物で当該メッシュをコーティングして形成される。二酸化チタンナノ粒子は、例えば、焼結させて、又は好ましくは、後により詳細に説明するポリ(n-ブチルチタネート)などの反応性ポリマー結合剤によって、相互に接続される。チタニア分散物でコーティングした後であって、焼結あるいは架橋の何れかの前に、エアカーテンを用いて、余剰のチタニアを、メッシュ繊維間の間隙から除去することができる。同様に、これ、あるいは機能的に同等の他のいくつかの方法を用いて、最終的な太陽電池織物を調製するための後続の各ステップの後に、余剰の材料をこれらの間隙から除去することができる。次いで、メッシュは、N3色素などの感光剤溶液中でスロットコーティングあるいは浸漬され、その後、洗浄、乾燥される。固体電解質（例えば、温度感应性高分子電解質）を含む電荷輸送剤を、当該



メッシュに適用し、アノード1010メッシュが形成される。他の例示的实施形態では、太陽電池織物1000のカソード1020メッシュは、例えば白金コーティングされた導電性繊維コアメッシュあるいは白金コーティングされたプラスチックメッシュのような、白金コーティングされたメッシュとして形成される。

#### 【0056】

太陽電池織物1000を形成するために、アノード1010メッシュ及びカソード1020メッシュを電気接続し、各メッシュの鎖が実質的に互いに平行となるように一方を他方の上に位置決めする。完璧な位置決めは重要ではない。実際、フォトン収集の観点からは、2つのメッシュをわずかにずらして位置決めするのが有利であり得る。太陽電池織物1000は、保護作用があり、透明で、柔軟である層として機能するポリマー溶液によってコーティングすることができる。

#### 【0057】

当該太陽電池織物1000の利点の1つは、構築が比較的容易であること、及びアノード1010及びカソード1020を外部回路に容易に接続し得ること、である。例えば、上述のコーティング処理を実施する際に、各メッシュの端、一端、複数の端、又は全ての端を未コーティングのままにすることができる。アノード1010及びカソード1020の各々は、それに特有の金属母線に電氣的に接続されている。本例示的实施形態の利点は、1本のワイヤが切断されたときに太陽電池織物全体が使えなくなる可能性がないことである。

#### 【0058】

図11は、連続製造プロセスを用いて、繊維状の太陽電池材料を形成する方法1100を示している。図11を参照すると、繊維1101は、例えば供給スプール1102によって供給される。当該繊維1101には、導電体でコーティングされた電気絶縁性繊維コア、導電性繊維コア、あるいはその両方の組合せを用いることができる。当該例示的实施形態によれば、繊維1101は、それを二酸化チタンナノ粒子とポリ(n-ブチルチタネート)(反応性ポリマー架橋剤として機能する)の懸濁物を収容している、その底部に小孔を有するカップ1104中を通過させることによって、そのような液体分散物でコーティングされる。カップ1104から出たら、相互接続したナノ粒子でコーティングされた繊維1105は、オープン1106に入り、余剰の分散媒体(例えば、水あるいは他の溶媒)が除去される。相互接続したナノ粒子でコーティングされた繊維1105は、色素バス1108に入り、相互接続したナノ粒子に感光性が付与される。当該感光性ナノ粒子でコーティングされた繊維1109は、その後すぐに、乾燥オープン1110及び/又は洗浄バスに入り、余剰の溶媒が除去される。

#### 【0059】

次に、感光性ナノ粒子をコーティングされた繊維1109は、電解質、好ましくは固体状態のポリマー電解質を含む溶液1111中を通過する。このポリマー溶液1111のための溶媒には、非反応性溶媒を用いることができ、その場合、後続のステップにおいて加熱によってそれを除去することができ、又はそれはモノマーのような反応性溶媒であってもよい。高分子電解質のための溶媒がモノマーである場合、それは、光重合され得るように、且つ生じるポリマー構造物が当該高分子電解質の電氣的特性を損なわないように、選択されるのが好ましい。従って、溶媒にモノマーが含まれる例示的实施形態では、光転換材料でコーティングされた繊維1112は、UVランプ1114を備えるチャンバ中を通過する。次いで、生じた繊維1115を、固体状電解質を含む光転換材料でコーティングし、巻き取りスプール1116上に容易に巻き取ることができる。

#### 【0060】

次いで、光転換材料でコーティングされた繊維1115は、真空チャンバ1118中を通過し又は真空チャンバ1118内に置かれ、そこで当該繊維上に、非常に薄い白金層、次いで透明且つ導電性のITOコーティングが配置される。白金の厚さは、例えば、約15オングストローム〜約50オングストロームとし得る。ITOは、著しく光透過性である導電体として機能する。次いで、完成した太陽電池繊維1119をポリマー溶液1120中



を通過させ、例えばワイヤ押し出し成形あるいは当分野で既知の他の手段によって、透明な保護作用のあるコーティングを与える。こうして、柔軟な太陽電池材料 1 1 2 1 は、完成スプール 1 1 2 2 上に巻き取られ、例えば織り処理あるいはマッティング (matting) 処理での次の使用のために用意される。

#### 【0061】

#### B. ナノ粒子の低温相互接続

簡単に上述しているように、本発明は、400℃よりもかなり低い温度にて、繊維上の相互接続したナノ粒子層、又は繊維上に配置されている導電体の形成法を提供する。一例示的实施形態では、ポリマー架橋剤 (これ以後「ポリリンカー」) によって、比較的低い「焼結」温度 (< 約 300℃) にて太陽電池繊維の製造が可能となる。用語「焼結」は慣習的に高温 (> 約 400℃) プロセスを意味するが、本明細書で用いるとき、用語「焼結」とは、温度に特徴をもつものではなく、概して、任意の温度においてナノ粒子を相互接続させるプロセスを意味する。

#### 【0062】

図 1 2 及び 1 3 は、本発明による例示的なポリリンカーの化学構造を図解している。図示した特定のポリリンカー構造は、式  $M_xO_y$  を有するナノ粒子と共に用いるためのものであり、ここで、M は、例えばチタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、タングステン (W)、ニオブ (Nb)、ランタン (La)、タンタル (Ta)、テルビウム (Tb)、あるいはスズ (Sn) であり、x 及び y は 1 以上の整数である。図 1 2 の例示的实施形態によれば、ポリリンカー 1 2 0 0 は、金属酸化物ナノ粒子と構造が類似している鎖構造 1 2 0 2、及び  $(OR)_i$  反応性基を含み、ここで、R は、例えばアセテート基、アルキル基、アルケン基、アルキン基、芳香族基、アシル基、あるいは水素であり、i は 1 以上の整数である。適切なアルキル基として、限定はしないが、エチル、プロピル、ブチル、及びペンチル基が挙げられる。適切なアルケン基として、限定はしないが、エテン、プロペン、ブテン、及びペンテンが挙げられる。適切なアルキン基として、限定はしないが、エチン、プロピン、ブチン、及びペンチンが挙げられる。適切な芳香族基として、限定はしないが、フェニル、ベンジル、及びフェノールが挙げられる。適切なアシル基には、限定はしないが、アセチル及びベンゾイルが含まれる。加えて、例えば、塩素、臭素、及びヨウ素をはじめとするハロゲンを、 $(OR)_i$  反応性基の代わりに用いることができる。

#### 【0063】

図 1 3 を参照すると、ポリリンカー 1 2 1 0 は、 $(OR)_i$  反応性基及び  $(OR)_{i+1}$  反応性基を有する 2 つの  $-M-O-M-O-M-O-$  鎖構造を含む分岐鎖構造を有しており、ここで、R は、例えば先に列挙した原子、分子あるいは化合物の 1 つとすることができ、i は 1 以上の整数である。2 つの鎖構造は、金属酸化物ナノ粒子と類似の構造を有している。まとめると、図 1 3 に図示された構造は、 $-M(OR)_i-O-(M(OR)_i-O)_n-M(OR)_{i+1}$  で表され、ここで i 及び n は 1 以上の整数である。

#### 【0064】

図 1 4 A は、ポリリンカー 1 4 0 4 によって  $M_xO_y$  ナノ粒子 1 4 0 2 を相互接続させることで得られた化学構造 1 4 0 0 を図解している。種々の実施形態において、ポリリンカー 1 4 0 4 は、それぞれ図 1 2 及び 1 3 に図示されるポリリンカー 1 2 0 0 及び 1 2 1 0 の化学構造を有する。当該例示的实施形態によれば、ナノ粒子 1 4 0 2 は、室温にてあるいは室温未満で、又は約 300℃未満の高い温度にて、当該ナノ粒子 1 4 0 2 をポリリンカー 1 4 0 4 と接触させることによって、相互に接続されている。好ましくは、ポリリンカー 1 4 0 4 は溶媒中に分散されており、それによってナノ粒子 1 4 0 2 と容易に接触できる。適切な溶媒には、限定はしないが、特に、種々のアルコール、クロロ炭化水素 (例えば、クロロホルム)、ケトン、環式及び直鎖のエーテル誘導体、及び芳香族溶媒が挙げられる。ナノ粒子 1 4 0 2 の表面水酸基とポリリンカー 1 4 0 4 のポリマー鎖上のアルコキシ基との反応によって、非常に安定な共有結合を介して多くのナノ粒子 1 4 0 2 が互いにブリッジ (即ち、架橋) し、その結果、ナノ粒子 1 4 0 2 が相互接続するものと考えられている。また、ポリリンカー 1 4 0 4 の化学構造はナノ粒子 1 4 0 2 のそれと類似してい

10

20

30

40

50

るため、ナノ粒子1402とポリリンカー1404との間のブリッジ（即ち、架橋）サイトが少ない場合でさえも、未焼結あるいは未相互接続のナノ粒子フィルムの電気的、機械的特性に比べて優れているそれらを有する高度に相互接続されたナノ粒子フィルムを得ることができる。前記電気的特性には、例えば、 $\pi$ 共役を介して、あるナノ粒子から他への電子あるいは正孔の輸送を促進する電子及び／又は正孔伝導特性が含まれる。前記機械的特性には、例えば、改善された柔軟性が含まれる。

#### 【0065】

また図14Aを参照すると、低濃度のポリリンカー1404、単一のポリリンカー1404は、多数のナノ粒子1402を架橋させ、架橋ナノ粒子ネットワークを形成することができる。しかしながら、ポリリンカー1404ポリマーの濃度を増加させると、より多くのポリリンカー1404がナノ粒子1402表面に付着し、ポリマーでコーティングされたナノ粒子1400が形成される。当該ポリマーコーティングされたナノ粒子1400は、当該ポリマーの柔軟性ゆえ、薄いフィルム状に加工することができる。ポリリンカーポリマーとナノ粒子とでは電気的特性及び構造的特性が類似しているため、当該ポリマーコーティングされたナノ粒子の電気的特性は殆ど影響を受けないものと考えられる。

#### 【0066】

図14Bは、導電体である酸化物層コーティング1410を含む柔軟性基材1408の上に形成された、図14A記載の相互接続されたナノ粒子フィルム1400の例示的实施形態の化学構造1406を示している。詳細には、ポリリンカーを用いて、柔軟且つ著しく光透過性である基材1408上での当該ナノ粒子フィルム1400の形成を促進することができる。本明細書で用いるとき、用語「著しく光透過性である基材」とは、操作波長範囲において、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる基材を意味する。柔軟な基材1408の例として、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、及びそれらの組合せなどが挙げられる。PET及びPEN基材は、例えばインジウムスズ酸化物（ITO）、フッ素ドープドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などの、1つ又は複数の導電性酸化物層コーティング1410によって、コーティングすることができる。

#### 【0067】

好ましい一実施形態によれば、例示的ポリリンカーを用いることによって、本発明の方法は、400℃よりもかなり低い温度、好ましくは約300℃未満の温度にて、ナノ粒子1402を相互に接続させる。そのような温度範囲で処理することによって、さもなければ従来の高温焼結法では破壊的に変異するであろう柔軟な基材1408を使用することができる。例示的な一実施形態では、例示的構造1406は、約300℃未満の温度にて、ポリリンカー1404を用いて基材1408上でナノ粒子1402を相互に接続させることによって、形成される。他の実施形態では、約100℃未満の温度にて、ポリリンカー1404を用いてナノ粒子1402を相互に接続させる。さらに他の実施形態では、ナノ粒子1402は、およそ室温、常圧、即ち、それぞれ約18～22℃、約760mmHgにて、ポリリンカー1404を用いて相互に接続される。

#### 【0068】

ナノ粒子が基材上に配置される実施形態では、ポリリンカーの反応性基は、基材、基材コーティング及び／又は基材酸化物層と結合する。当該反応性基は、例えば、共有結合、イオン結合及び／又は水素結合を介して、基材、基材コーティング及び／又は基材酸化物層に結合することができる。ポリリンカーの反応性基と基材上の酸化物層との反応は、ポリリンカーを介するナノ粒子と基材との接続に帰着する。

#### 【0069】

本発明の種々の実施形態によれば、金属酸化物ナノ粒子は、室温にてあるいは室温未満で、又は、約300℃未満の高い温度で、当該ナノ粒子を、適切な溶媒中に分散している適切なポリリンカーと接触させることによって相互に接続される。当該ナノ粒子は、多くの様式でポリリンカー溶液と接触することができる。例えば、ナノ粒子フィルムを基材上に形成し、次いでポリリンカー溶液中に浸漬させることができる。ナノ粒子フィルムを基

材上に形成し、当該フィルム上にポリリンカー溶液を噴霧することもできる。ポリリンカーとナノ粒子を共に溶液中に分散させ、その溶液を基材上に付着させることもできる。ナノ粒子分散物を調製するために、例えば、マイクロ流体化、損耗 (attritting)、ボールミリングなどの方法を用いることができる。さらに、ポリリンカー溶液を基材上に付着させて、そのポリリンカー上にナノ粒子フィルムを配置することもできる。

#### 【0070】

ポリリンカーとナノ粒子を共に溶液中に分散させる実施形態では、得られるポリリンカー-ナノ粒子溶液を用いて、単一ステップにて基材上に相互接続したナノ粒子フィルムを形成することができる。本実施形態の種々の変更形態において、ポリリンカー-ナノ粒子溶液の粘度は、例えば、スクリーン印刷及びグラビア印刷技術などの印刷技術を用いてフィルム付着を容易に実施できるように選択することができる。ポリリンカー溶液を基材上に付着させ、そのポリリンカー上にナノ粒子フィルムを配置する実施形態では、ポリリンカー濃度は、所望の接着厚さを達成し得るよう適合させ得る。加えて、ナノ粒子フィルムを配置する前に、付着したポリリンカー溶液から余剰の溶媒を除去することができる。

#### 【0071】

本発明は、式 $M_xO_y$ を有する材料からなるナノ粒子の相互接続に限定されるものではない。適切なナノ粒子材料には、限定はしないが、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニオブ、スズ、タンタル、テルビウム、及びタングステンの硫化物、セレン化物、テルル化物、及び酸化物が含まれる。例えば、 $TiO_2$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $WO_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $SnO_2$ 、チタン酸ナトリウム、及びニオブ酸カリウムが、適切なナノ粒子材料である。

#### 【0072】

ポリリンカーは、1つ又は複数の種類の反応性基を備えることができる。例えば、図12-14Bの例示的实施形態は、1種の反応性基ORを示している。しかしながら、ポリリンカーは、数種の反応性基、例えば、OR、OR'、OR''などを備えることができ、その場合、R、R'、R''は1つ又は複数の水素、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、あるいはアシル基であるか、又はOR、OR'、OR''はハロゲン化物である。例えば、ポリリンカーは、 $-[O-M(OR)_i(OR')_j]-$ 、及び $-[O-M(OR)_i(OR')_j(OR'')_k]-$ などのポリマーユニットを含むことができ、ここで、i、j及びkは1以上の整数である。

#### 【0073】

図15は、例示的ポリリンカー、即ち、二酸化チタン ( $TiO_2$ ) ナノ粒子と共に使用するためのポリ (n-ブチルチタネート) 1500の化学構造を示している。ポリ (n-ブチルチタネート) 1500用の適切な溶媒として、限定はしないが、特に、種々のアルコール、クロロ炭化水素 (例えば、クロロホルム)、ケトン、環式及び直鎖のエーテル誘導体、及び芳香族溶媒が挙げられる。好ましくは、溶媒はn-ブタノールである。ポリ (n-ブチルチタネート) ポリリンカー1500は、ブトキシ (OBu) 反応性基をもつ分岐-Ti-O-Ti-O-Ti-O-鎖構造を有する。

#### 【0074】

図16Aは、ナノ粒子フィルム1600の化学構造を示しており、それは、ポリ (n-ブチルチタネート) ポリリンカー分子1604によって相互に接続されている二酸化チタンナノ粒子1602から構築されている。 $TiO_2$ ナノ粒子1602の表面水酸基とポリリンカー1604のブトキシ基1606 (又は他のアルコキシ基) との反応によって、非常に安定な共有結合を介して多数のナノ粒子1602が互いにブリッジ (即ち、架橋) することができ、その結果、ナノ粒子1602は相互に接続される。さらに、ポリリンカー1604は $TiO_2$ の化学構造に類似のそれを有するポリマー材料であるため、ナノ粒子1602とポリリンカー1604とのブリッジ (即ち、架橋) サイトがたとえ少なくとも、未焼結あるいは未相互接続のナノ粒子フィルムの電気的特性及び機械的特性と比べて優れたそれらを有する、高度に相互接続したナノ粒子フィルム1600を得ることができるであろう。

#### 【0075】

図16Bは、ポリリンカー溶液を基材1610に適用し、次いでそのポリリンカー1604上にナノ粒子1602を配置することによって、導電性酸化物層を備える基材161

10

20

30

40

50

0 上に形成された、図 1 6 A 記載のナノ粒子フィルム 1 6 0 0 の化学構造 1 6 0 8 を示している。二酸化チタンナノ粒子 1 6 0 2 を用いる例示的实施例では、ポリ (n-ブチルチタネート) 1 6 0 4 を含むポリリンカー溶液を n-ブタノール中に溶解させ、基材 1 6 1 0 に適用する。ポリリンカー 1 6 0 4 の濃度は、ポリリンカー溶液の所望の付着厚さを達成するように適合させ得る。次いで、二酸化チタンナノ粒子フィルム 1 6 0 0 を、ポリリンカーでコーティングされた基材 1 6 1 0 上に配置する。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の表面水酸基とポリ (n-ブチルチタネート) 1 6 0 4 のブトキシ基 1 6 0 6 (又は他のアルコキシ基) との反応は、ナノ粒子 1 6 0 2 の相互接続、並びにナノ粒子 1 6 0 2 と基材 1 6 1 0 上の酸化物層 1 6 1 2 との接続に帰着する。

#### 【実施例 1】

#### 【0 0 7 6】

ポリリンカーの浸漬コーティングによる適用

本例示的实施例では、以下のようにして、DSSC を形成した。二酸化チタンナノ粒子フィルムを、SnO<sub>2</sub>:F でコーティングされたガラススライド上にコーティングした。ポリリンカー溶液は、ポリ (n-ブチルチタネート) の 1 % (重量で) n-ブタノール溶液であった。本実施形態では、溶媒中でのポリリンカー濃度は、5 重量% 未満であることが好ましかった。粒子を相互に接続させるために、ナノ粒子フィルムコーティングされたスライドをポリリンカー溶液に 1 5 分間浸漬し、次いで、1 5 0 °C にて 3 0 分間加熱した。次いで、当該ポリリンカー処理された TiO<sub>2</sub> フィルムに、 $3 \times 10^{-4}$  の N3 色素溶液を用いて、1 時間、感光性付与を実施した。次いで、ポリリンカー処理された TiO<sub>2</sub> フィルムによってコーティングされたスライドから、デュポン社から入手可能な 2 m i l の SURLYN 1702 ホットメルト接着剤を用いて、三ヨウ化物系液体レドックス電解質を TiO<sub>2</sub> フィルムコーティングされたスライドと白金コーティングされた SnO<sub>2</sub>:F ガラススライドとの間に挟むことによって、0. 6 c m<sup>2</sup> の太陽電池を製造した。白金コーティングの厚さは、およそ 6 0 n m であった。当該電池は、AM 1. 5 という太陽光シミュレータ条件 (即ち、強度 1 0 0 0 W / m<sup>2</sup> の光の照射) において、3. 3 3 % もの高い太陽光変換効率を示した。完成した太陽電池は、平均太陽光変換効率 (「 $\eta$ 」) 3. 0 2 % ; 平均開回路電圧 (「V<sub>oc</sub>」) 0. 6 6 V ; 平均短絡電流 (「I<sub>sc</sub>」) 8. 7 1 m A / c m<sup>2</sup>、及び平均曲線因子 (fill factor) 0. 4 9 (0. 4 8 ~ 0. 5 2) を示した。

#### 【実施例 2】

#### 【0 0 7 7】

ポリリンカーナノ粒子溶液の適用

本例示的实施例では、n-ブタノール中の二酸化チタン (P25、およそ 8 0 % のアナターゼと 2 0 % のルチル結晶 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を含むチタニアであり、デグッサーハルス社から入手可能) 懸濁物 5. 0 m L を、n-ブタノール 1 m L 中にポリ (n-ブチルチタネート) 0. 2 5 g を含有するものに添加した。本実施形態では、ポリリンカーナノ粒子溶液中のポリリンカー濃度は、約 5 0 重量% 未満であるのが好ましかった。懸濁物の粘度は、明らかな粒子の分離なしに、ミルク状から歯磨き状にまで変化した。湿り時のフィルム厚さを定める厚さ 6 0  $\mu$  m のテープを備えたガードナーナイフを用いて、当該ペーストをバターニングされた SnO<sub>2</sub>:F でコーティングされたガラススライド上に分散させた。当該コーティングを室温で乾燥させ、フィルムを形成させた。次いで、空気乾燥されたフィルムを 1 5 0 °C で 3 0 分間加熱処理し、溶媒を除去し、N3 色素の  $3 \times 10^{-4}$  M エタノール溶液を用いて一晚感光性付与を実施した。当該感光性付与された光電極を所望の寸法に切断し、白金 (厚さ 6 0 n m) コーティング処理した SnO<sub>2</sub>:F でコーティングされたガラススライドと三ヨウ化物系液体電解質との間に挟んだ。完成した太陽電池は、AM 1. 5 条件で 6 つの電池に関して、平均  $\eta$  が 2. 9 % (2. 5 7 ~ 3. 3 8 %) であった。平均 V<sub>oc</sub> は 0. 6 8 V (0. 6 6 ~ 0. 7 1 V) であり、平均 I<sub>sc</sub> は 8. 5 5 m A / c m<sup>2</sup> (7. 4 5 ~ 1 0. 4 m A / c m<sup>2</sup>) であり、平均曲線因子は 0. 4 9 (0. 4 8 ~ 0. 5 2) であった。

#### 【実施例 3】

## 【0078】

ポリリンカーを用いずに製造されたDSSC電池

本例示的实施例では、固形物含有量37.5%の二酸化チタン(P25)懸濁水溶液を、マイクロ流体化器(microfluidizer)を用いて調製し、コーティングされたガラススライド上にそれ自体コーティングされているフッ素処理された $\text{SnO}_2$ 導電性電極(15オーム/ $\text{cm}^2$ )上に、スピンコーティングした。当該二酸化チタンコーティングされたスライドを約15分間空気乾燥し、150℃で15分間加熱処理した。スライドオープンから取り出し、約80℃にまで冷却し、N3色素の $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  エタノール溶液中に約1時間浸漬した。感光性の付与された二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃にて乾燥させた。当該感光性光電極を小片(活性領域0.7cm x 0.5-1cm)に切断し、白金コーティング処理された $\text{SnO}_2$ :F-透明な導電性ガラススライド間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっきされた導電性電極との間に毛管作用によって適用した。こうして構築された光電池は、AM 1.5という条件にて平均太陽光変換効率が約3.83%であった。これらの電池の、AM 1.5条件での $\eta$ 及び太陽電池特性 $I_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、最大電力出力時の電圧(「 $V_m$ 」)、及び最大電力出力時の電流(「 $I_m$ 」)を、表1の列Aに記載している。

## 【0079】

【表1】

	A	B	C	D	E
	未処理	0.1% ポリマー溶液	0.4% ポリマー溶液	1% ポリマー溶液	2% ポリマー溶液
$\eta$ (%)	平均=3.83 (3.37-4.15)	平均=4.30 (4.15-4.55)	平均=4.55 (4.4-4.82)	平均=4.15 (3.48-4.46)	平均=4.15 (3.7-4.58)
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均=10.08 (8.88-10.86)	平均=10.96 (10.44-11.5)	平均=10.60 (9.79-11.12)	平均=11.00 (10.7-11.28)	平均=11.24 (10.82-11.51)
$V_{oc}$ (V)	平均=0.65 (0.65-0.66)	平均=0.66 (0.6-0.7)	平均=0.71 (0.69-0.74)	平均=0.7 (0.69-0.71)	平均=0.69 (0.68-0.71)
$V_m$ (V)	平均=0.454 (0.43-0.49)	平均=0.46 (0.43-0.477)	平均=0.50 (0.47-0.53)	平均=0.45 (0.4-0.47)	平均=0.44 (0.42-0.46)
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均=8.4 (7.5-8.96)	平均=9.36 (8.75-9.71)	平均=9.08 (8.31-9.57)	平均=9.14 (8.70-9.55)	平均=9.28 (8.66-9.97)

## 【実施例4】

## 【0080】

種々の濃度のポリリンカー溶液を用いて製造したDSSC電池

本例示的实施例では、固形物含有量約37.5%のP25懸濁物をマイクロ流体化器を用いて調製し、フッ素処理された $\text{SnO}_2$ 導電性電極(15オーム/ $\text{cm}^2$ )によってコーティングされたガラススライド上にスピンコーティングした。当該二酸化チタンコーティングされたスライドを約15分間空気乾燥し、150℃にて15分間加熱処理した。当該二酸化チタンコーティングされた導電性ガラススライドを、n-ブタノール中にポリ(n-ブチルチタネート)を含んで成るポリリンカー溶液中に5分間浸漬させ、それによって、ナノ粒子を相互接続(多結合)させた。5分後、そのスライドをポリリンカー溶液から取り出し、約15分間空気乾燥し、オープン内で150℃にて15分間加熱処理して、溶媒を除去した。当該スライドをオープンから取り出し、約80℃にまで冷却し、N3色素の $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  エタノール溶液中に約1時間浸漬した。当該感光性付与された二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃で乾燥させた。当該感光性光電極を小片(活性領域0.7cm x 0.5-1cm)に切断し、白金コーティング処理された $\text{SnO}_2$ :F-透明な導電性ガラススライド間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっきされた導電性電極との間に毛管作用によっ

て適用した。構築された太陽電池の、AM 1.5 条件での  $\eta$  及び太陽電池特性  $I_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、 $V_m$ 、及び  $I_m$  を、表 1 に、0.1 wt % 溶液に関しては列 B に、0.4 wt % 溶液に関しては列 C に、1 wt % 溶液に関しては列 D に、2 wt % 溶液に関しては列 E に、記載している。

#### 【実施例 5】

##### 【0081】

##### 修飾溶液

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた透明な導電性酸化物によってコーティングされているガラススライドを、実施例 4 記載のスピンコーティング法によって調製した。当該チタン酸化物によりコーティングされた導電性ガラススライドを、*n*-ブタノール中に 0.01 M のポリ (*n*-ブチルチタネート) を含んで成るポリリンカー溶液で 5 分間処理し、ナノ粒子を相互に接続させた。ポリリンカー溶液から取り出した後、当該スライドを約 5 分間空気乾燥させた。その後、当該スライドを、修飾剤溶液中に約 1 分間浸漬させた。使用した修飾剤溶液は、1 : 1 の水 / エタノール混合物、1 : 1 の水 / エタノール混合物中に *t*-ブチルピリジン を 1 M 含んで成る溶液、1 : 1 の水 / エタノール混合物中に HCl を 0.05 M 含んで成る溶液であった。当該スライドのうち 1 つを加湿器からの蒸気で 15 秒間処理した。当該スライドを 15 分間空気乾燥し、150℃で 15 分間加熱処理して溶媒を除去し、次いで N3 色素の  $3 \times 10^{-4}$  M エタノール溶液中に約 1 時間浸漬した。当該感光性光電極を、白金めっき処理された  $\text{SnO}_2:F$  でコーティングされたガラススライド間に挟み、3-メトキシブチロニトリル中に 1 M の LiI、0.05 M のヨウ素、及び 1 M の *t*-ブチルピリジン を含有して成る液体電解質を用いて太陽電池特性を検討した。酸は、これら光電池の光伝導性及び効率を向上させるのに役立つと考えられる。本実施例の電池の AM 1.5 条件での  $\eta$  及び太陽電池特性を表 2 に、以下のように記載している。即ち、修飾剤溶液に浸漬させず且つポリリンカー溶液で処理されていないスライド (列 A) ; 修飾剤中には浸漬させていないが、ポリリンカー溶液では処理されたスライド (列 B) ; はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで 1 : 1 の水 / エタノール混合物中に浸漬させたスライド (列 C) ; はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで 1 : 1 の水 / エタノール混合物中に *t*-ブチルピリジン を 1 M 含んで成る溶液中に浸漬させたスライド (列 D) ; はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで 1 : 1 の水 / エタノール混合物中に HCl を 0.05 M 含んで成る溶液中に浸漬させたスライド (列 E) ; はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで加湿器からの水蒸気で処理したスライド (列 F) 。

##### 【0082】

##### 【表 2】

	A	B	C	D	E	F
	未処理	0.01M TiBut で処理	1:1 EtOH/H <sub>2</sub> O で処理	1M <i>t</i> -BuPy/1:1 EtOH/H <sub>2</sub> O で処理	0.05M HCl/1:1 EtOH/H <sub>2</sub> O で処理	加湿器からの 水蒸気で 15 秒間処理
$\eta$ (%)	平均=3.92 (3.75-4.15)	平均=4.41 (4.12-4.74)	平均=4.11 (4.06-4.15)	平均=4.34 (4.27-4.38)	平均=4.67 (4.61-4.73)	平均=4.41 (4.38-4.45)
$V_{oc}$ (V)	平均=0.66 (0.66-0.67)	平均=0.66 (0.65-0.66)	平均=0.65 (0.64-0.65)	平均=0.65 (0.64-0.66)	平均=0.66 (0.65-0.66)	平均=0.66 (0.66-0.67)
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均=9.97 (9.48-10.56)	平均=12.57 (11.7-13.22)	平均=11.85 (11.21-12.49)	平均=11.85 (11.21-12.49)	平均=12.51 (12.15-12.87)	平均=11.63 (11.25-12.01)
$V_m$ (V)	平均=0.468 (0.46-0.48)	平均=0.434 (0.4-0.457)	平均=0.44 (0.43-0.45)	平均=0.45 (0.44-0.456)	平均=0.457 (0.453-0.46)	平均=0.45 (0.44-0.46)
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	平均=8.36 (7.85-8.89)	平均=10.08 (9.57-10.37)	平均=9.27 (9.01-9.53)	平均=9.52 (9.22-9.75)	平均=10.23 (10.17-10.29)	平均=9.67 (9.38-9.96)

#### 【実施例 6】

##### 【0083】

相互接続後の 150℃への加熱

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた、透明な導電性酸化物でコーテ

イングされているガラススライドを、実施例4記載のスピンコーティング法によって調製した。当該スライドを、n-ブタノール中にポリ(n-ブチルチタネート)を0.01M含んで成るものに30秒間浸漬させ、15分間空気乾燥した。その後、当該スライドを、オープン内で150℃で10分間加熱処理した。加熱処理されたチタン酸化物層にN3色素溶液を用いて1時間感光性を付与し、エタノールで洗浄し、スライド加熱器を用いて40℃で10分間加熱した。当該感光性光電極を切断して、活性領域0.7cm x 0.7cmの太陽電池にし、白金めっき処理された導電性電極間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっき処理された導電性電極との間に毛管作用によって適用した。当該光電池は、平均 $\eta$  3.88% (3.83、3.9及び3.92)、平均 $V_{oc}$  0.73V (0.73、0.74及び0.73V)、及び平均 $I_{sc}$  9.6mA/cm<sup>2</sup> (9.88、9.65及び9.26)、を示し、これらは全てAM 1.5の条件時のものである。

#### 【実施例7】

##### 【0084】

相互接続後の70℃への加熱

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた、透明な導電性酸化物でコーティングされているガラススライドを、実施例4記載のスピンコーティング法で調製した。当該スライドを、n-ブタノール中にポリ(n-ブチルチタネート)を0.01M含んで成るものに30秒間浸漬させ、15分間空気乾燥した。その後、当該スライドを、オープン内で70℃で10分間加熱処理した。加熱処理されたチタン酸化物層にN3色素溶液を用いて1時間感光性を付与し、エタノールで洗浄し、スライド加熱器を用いて40℃で10分間加熱した。当該感光性光電極を切断して、活性領域0.7cm x 0.7cmの太陽電池にし、白金めっき処理された導電性電極間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっき処理された導電性電極との間に毛管作用によって適用した。当該光電池は、平均 $\eta$  3.62% (3.55、3.73及び3.58)、平均 $V_{oc}$  0.75V (0.74、0.74及び0.76V)、及び平均 $I_{sc}$  7.96mA/cm<sup>2</sup> (7.69、8.22及び7.97)、を示し、これらは全てAM 1.5の条件時のものである。

#### 【実施例8】

##### 【0085】

柔軟で透明な基材上での形成

本例示的实施例では、厚さ約200 $\mu$ m、約5インチx8フィート四方のPET基材を、ITOでコーティングし、ループコート機(loop coater)上に乗せた。n-ブタノール中に二酸化チタン(固形物含有量25%のP25)を含んで成る懸濁物18.0mLと、n-ブタノール10mL中にポリ(n-ブチルチタネート)0.5gを含んで成るものを、インライン(in-line)で混合し、ITOコーティングされたPETシート上にコーティングした。配置後、当該コーティングを約50℃にて約1分間加熱した。次いで、当該相互接続したナノ粒子層を、N3色素の $3 \times 10^{-4}$ M エタノール溶液によりコーティングし、色素増感を実施した。

##### 【0086】

C. DSSC用のゲル電解質

他の例示的实施形態によれば、本発明は、複数の錯体を形成し得る分子(即ち、錯体を形成し得る2つ又はより多くのリガンドを備える分子)と、リチウムイオンなどの金属イオンを用いてゲル化されているレドックス電解質溶液とを含む電解質組成物を提供する。複数の錯体を形成し得る化合物は、典型的に、複数のサイトで金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物である。電解質組成物は、可逆的レドックス化学種とすることができ、それはそれ自体で液体であるか、又はレドックス化学種の溶媒として機能し還元-酸化反応サイクルに関与しない非レドックス活性溶媒中に溶解している固体成分であり得る。例と

10

20

30

40

50



して、通常の有機溶媒及びレドックス活性イオンを含有しない熔融塩が挙げられる。レドックス化学種の例としては、例えば、特にヨウ素／三ヨウ化物、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、及びピオロゲンが挙げられる。当該レドックス成分は、全ての熔融塩をはじめとする、非水性溶媒中に溶解する。ヨウ化物系熔融塩、例えばメチルプロピルイミダゾリウムイオジド、メチルブチルイミダゾリウムイオジド、メチルヘキシルイミダゾリウムイオジドなど、は、それら自体がレドックス活性でありそれら自体でレドックス活性液体として用いることができるか、又は通常の有機溶媒あるいは酸化－還元反応サイクルに関与しない熔融塩のような非レドックス活性物質で希釈することができる。多座配位無機リガンドもまた、ゲル化化合物源に用いることができる。

#### 【0087】

図17は、金属イオンを用いてゲル化された電解質の例示的实施形態1700を示している。リチウムイオンがポリ(4-ビニルピリジン)と錯体を形成していることが示されている。リチウムイオンと有機化合物、本例では複数のサイトでリチウムイオンと錯体化し得るポリ(4-ビニルピリジン)、を用いて、適切な電解質溶液をゲル化させることができる。本発明に従って調製された電解質組成物は、少量の水、熔融ヨウ化物塩、有機ポリマー、及び他の適切な化合物を含むことができ、それはリチウムなどの金属イオンを添加するとゲルになる。ゲル状電解質は、個々の柔軟な太陽電池、在来の太陽電池、太陽電池繊維、相互接続された太陽電池モジュール、及び他の適切なデバイスに組み入れることができる。図17の点線は、適切な金属イオンの導入後に電解質溶液及び有機化合物成分がゲル化する際に太陽電池ゲル電解質内で生じている結合を表している。

#### 【0088】

複数のサイトで金属イオンと錯体を形成することができ、且つ本発明での使用に適している有機化合物の非包括的なリストとして、種々のポリマー、スターバースト／デンドリマー分子、及び複数の基、例えば、ウレタン、エステル、エチレン／プロピレンオキサイド／イミンセグメント、ピリジン、ピリミジン、N-オキサイド、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール、ビピリジン、キノリン、ポリアミン、ポリアミド、尿素、 $\beta$ -ジケトン、及び $\beta$ -ヒドロキシケトン、を備える他の分子、が挙げられる。

#### 【0089】

より一般的には、種々の実施形態において、複数の錯体を形成し得る分子としては、錯体を形成し得る2つ又はより多くのリガンドあるいは束縛基(ligating group)を持つポリマー分子あるいは小さな有機分子を採用することができる。束縛基とは、電子密度の高い少なくとも1つのドナー原子、例えば、特に酸素、窒素、硫黄、あるいは三価のリン、を含み、且つ適切な金属イオンと共に単座配位錯体又は多座配位錯体を形成する、官能基である。束縛基は、非ポリマー物質あるいはポリマー物質の側鎖あるいは主鎖部分の何れかに存在することができる、又は、デンドリマーあるいはスターバースト分子の一部として存在することができる。単座配位リガンドの例として、例えば、特に、エチレンオキシ、アルキルオキシ基、ピリジン、及びアルキルイミン化合物、が挙げられる。2座及び多座配位リガンドの例として、ビピリジン、ポリピリジン、ウレタン基、カルボキシレート基、及びアミドが挙げられる。

#### 【0090】

本発明の種々の実施形態によれば、リチウムイオン含有ゲル電解質1700を有する色素増感太陽電池は、室温であるいは室温未満で、又は約300℃未満の高い温度で、製造される。当該温度は、約100℃未満とすることができ、好ましくは、電解質溶液のゲル化は、室温、標準圧力にて実施する。種々の例示的实施形態において、電解質溶液の粘度は、例えばスクリーン印刷技術及びグラビア印刷技術のような印刷技術を用いた際のゲル電解質の付着が容易となるように調節することができる。リチウムイオンと種々のリガンドとの錯体は高温で破壊することができ、それによって、DSSCベースの太陽電池モジュールの製造時に、ゲル電解質組成物は容易に処理され得る。他の金属イオンもまた、熱可逆的又は熱不可逆的ゲルを形成するのに用いることができる。適切な金属イオンの例として、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ln}^{3+}$ (又は他のランタニド)、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$

10

20

30

40

50



、及びリガンドと錯体を形成する任意の金属が挙げられる。

【0091】

図18は、有機ポリマー、即ちポリエチレンオキサイド(PEO)とリチウムイオンとの錯体形成によって形成されたゲル電解質1800を示している。PEOポリマーセグメントは、リチウムイオンと錯体を形成しており、互いに架橋しているように表されている。他の実施形態では、種々のポリマー鎖と錯体を形成している金属イオンを可逆レドックス電解質化学種に組み入れて、ゲル化を促進することができる。当該組合せから得られるゲル電解質組成物は、太陽電池繊維、太陽電池、及び電氣的に相互接続された太陽電池モジュールなどの種々の太陽電池実施形態での使用に適している。

【0092】

再び図1-4を参照すると、電荷輸送材料115、215、315及び415は、複数のサイトにて、金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物を含有する電解質組成物、即ちリチウムのような金属イオンと電解質溶液、を含んでいる。これらの物質を組合せることで、電荷輸送材料115、215、315及び415層での使用に適したゲル状電解質組成物を生成することができる。一実施形態では、当該電荷輸送材料115、215、315及び415は、レドックス系を含む。適切なレドックス系には、有機及び/又は無機のレドックス系が含まれる。そのような系の例として、限定はしないが、硫化セリウム(II)/セリウム(IV)、臭化ナトリウム/臭素、ヨウ化リチウム/ヨウ素、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、及びピオロゲンが挙げられる。

【0093】

ゲル電解質組成物を含むDSSCに関するものとして本発明のさらなる例示的实施例を以下に挙げる。以下の例示的实施例で使用される光電極は、以下の手順に従って調製した。水性の、チタニア懸濁物(懸濁物調製技術を用いて全固形物含有量30-37%となるように調製されたP25)を、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド(15オーム/ $\text{cm}^2$ )上にスパンキャスト(spun cast)した。酸化チタンの典型的な厚さは、およそ8 $\mu\text{m}$ であった。コーティングされた当該スライドを室温で空気乾燥させ、450℃にて30分間焼結させた。当該スライドを約80℃にまで冷却した後、スライドをN3色素の $3 \times 10^{-4}\text{M}$ エタノール溶液中に1時間浸した。スライドを取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃で約10分間乾燥させた。当該スライドを切断して、活性領域約0.7cm x 0.7cm四方の電池とした。調製したゲルを、ガラス棒を用いて光電極上に適用し、白金コーティングされた、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされている導電性ガラススライド間に差し込んだ。当該電池の性能を、AM 1.5という太陽シミュレータ条件(即ち、強度1000W/ $\text{m}^2$ の光の照射)にて測定した。

【実施例9】

【0094】

標準のイオン性液体ベース電解質組成物におけるヨウ化リチウムの効果

本例示的实施例では、標準の、イオン性の液体ベースレドックス電解質組成物には、99%(重量で)のイミダゾリウムヨウ化物系イオン性液体及び1%の水(重量で)を含んで成り、0.25Mのヨウ素及び0.3Mのメチルベンズイミダゾールと組み合わせたものを使用した。種々の実験的検討において、ヨウ素濃度が少なくとも0.10Mである電解質溶液が、最も良い太陽光変換効率を示した。標準の組成物では、イオン性液体として、ブチルメチルイミダゾリウムイオジド(MeBuImI)を用いた。光起電力は、ヨウ素濃度が上昇するにつれて低下したが、光伝導性と変換効率はヨウ素濃度が少なくとも0.25Mになるまでは上昇した。標準の組成物にヨウ化リチウムを添加すると、太陽電池特性 $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$ 及び $\eta$ が向上した。従って、リチウムは、ゲル化剤として用いられるだけでなく、それは、総合的な太陽電池効率を改善するよう機能し得る。表3は、太陽電池特性へのLiIの効果をもとめて記載している。

【0095】

【表 3】

	標準	標準 + 1 wt% Lil	標準 + 2 wt% Lil	標準 + 3 wt% Lil	標準 + 5 wt% Lil
$\eta$ (%)	2.9 %	3.57	3.75	3.70	3.93
$V_{oc}$ (V)	0.59	0.61	0.6	0.6	0.61
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	10.08	11.4	11.75	11.79	12.62
$V_m$ (V)	0.39	0.4	0.39	0.4	0.39
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	7.44	9.02	9.64	9.0	10.23

## 【0096】

曲線因子（「FF」）が以下で参照されるが、それは、開回路電圧と短絡電流との積に対する太陽光変換効率の比、即ち  $FF = \eta / [V_{oc} \cdot I_{sc}]$  から算出することができる。

## 【実施例 10】

## 【0097】

太陽電池特性の向上に対するカチオンの効果

太陽電池特性の向上がリチウムの存在によるものなのか、ヨウ化物の存在によるものなのかを確かめるために、リチウム、カリウム、セシウム及びテトラプロピルアンモニウムイオジドをはじめとするカチオンと関連している種々のヨウ化物を用いて、制御された実験的検討を実施した。ヨウ化物濃度は、 $376 \mu\text{mol} / \text{グラム}$  標準電解質組成物に調整した。用いた標準組成物は、99%のMeBuImIと1%の水とを含み、0.25Mのヨウ素と0.3Mのメチルベンズイミダゾールと組み合わせられた混合物であった。標準電解質組成物1グラム当たり $376 \mu\text{mol}$ の種々のヨウ化物塩を、当該電解質中に溶解させた。LiIは、完全に溶解するのを認めた。他の塩は溶解するのに長い時間を要し、実験的試験の経過時間では完全には溶解しなかった。種々のカチオンを含む調製した電解質を用いて、DSSCベースの太陽電池を製造した。表4は、太陽電池特性に対する種々のカチオンの効果を示している。表4の第2列から明らかなように、他のカチオンは太陽電池特性の向上に寄与しなかったものの、 $\text{Li}^+$ イオンは標準の調合物と比較して改善された太陽電池特性を示した。

## 【0098】

## 【表 4】

	標準	標準 + Lil	標準 + NPr <sub>4</sub> I	標準 + KI	標準 + CsI
$\eta$ (%)	3.23	4.39	2.69	3.29	3.23
$V_{oc}$ (V)	0.58	0.65	0.55	0.58	0.6
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	10.96	12.03	9.8	9.91	10.14
$V_m$ (V)	0.36	0.44	0.36	0.4	0.4
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	8.96	9.86	7.49	8.25	8.32

## 【実施例 11】

## 【0099】

イオン性液体の種類の影響

本発明の一態様において、MeBuImIベース電解質組成物が、MePrImIベース電解質より僅かに良く機能することを見出した。加えて、表5に示すように、MeBuImIとMePrImIとの1/1混合物がMeBuImIよりもよい性能を示すことが実験結果から実証された。

## 【0100】

【表 5】

	MeBuImI ベースの標準電解質組成物 1 グラム当たり 376 $\mu$ M の LiI	MeBuImI/MePrImI ベースの標準電解質 組成物 1 グラム当たり 376 $\mu$ M の LiI
$\eta$ (%)	3.64	3.99
$V_{oc}$ (V)	0.63	0.63
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	11.05	11.23
$V_m$ (V)	0.42	0.42
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	8.69	9.57

## 【実施例 12】

## 【0101】

10

ジブロモ化合物の代わりに、Liを用いた組成物 A のゲル化

本例示的实施例では、0.09 M のヨウ素を、99.5 重量% の 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオジド及び 0.5 重量% の水からなる混合溶媒中に溶解させることによって、組成物 A を調製した。次いで、当該組成物 A 10 g 中に、含窒素化合物であるポリ(4-ビニルピリジン) (「P4VP」) 0.2 g を溶解させた。さらに、得られた組成物 A 溶液に、有機臭化物である 1,6-ジブロモヘキサン 0.2 g を溶解させ、それによって、ゲル電解質の前駆体である電解質組成物を得た。

## 【0102】

20

(i) 2 wt % の P4VP と、(ii) 99.5 % の MePrImI 及び 0.5 % の水からなる混合物を含んで成る電解質組成物中に、5 wt % のヨウ化リチウム（標準電解質組成物 1 グラム当たり 376  $\mu$ mol のリチウム塩）をゲル化剤として使用すると、すぐにゲル化が起きた。当該 Li 誘導ゲルを収容しているバイアルを上下に振っても、ゲルは流れるようには動かなかった。ジブロモ化合物を用いる方法では、架橋領域が液体中に懸濁している、層分離した電解質が生成し、それは流れるように動いた（100℃にて 30 分間ゲル化した後でさえも）。LiI を含有する組成物 A と LiI を含有しない組成物 A の太陽電池特性の比較を、以下の表 6 及び 7 に与えた。その結果から、DSSC ベースの太陽電池の製造に適している実用的なゲルはリチウムイオンを用いて得ることができ、それはまた太陽電池特性をも向上させることがわかる。

## 【0103】

## 【表 6】

30

	ジブロモヘキサンを含む 組成物 A	2wt.% P4VP を含む 組成物 A	MeBuImI ベースの電解質 + 2wt.% P4VP + 5wt.% LiI
$\eta$ (%)	2.6	3.04	3.92
$V_{oc}$ (V)	0.59	0.58	0.65
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	9.73	10.0	11.45
$V_m$ (V)	0.38	0.38	0.42
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	6.82	8.04	9.27

## 【0104】

## 【表 7】

40

	(a) 組成物 A; MePrImI:水=99.5:0.5 2% P4VP 及び 0.09M ヨウ素含む	(b) (a)と同じ組成物 但し、5wt% LiI 含む
物性	赤みを帯びた流体；よく流れる	非分散ゲル；流れない；ガラス棒で力を加えることで薄くすることができる
効率	2.53 %	3.63 %
$V_{oc}$	0.55 V	0.62 V
$I_{sc}$	9.82 mA/cm <sup>2</sup>	12.29 mA/cm <sup>2</sup>
$V_m$	0.343 V	0.378 V
FF	0.47	0.47

## 【実施例 13】

## 【0105】

50

DSSCの効率及び光起電力に対するリチウム塩アニオンの影響

リチウムの対イオンの影響を検討するために実験を行い、リチウムがDSSCの総合効率を高める明らかな役割を有することが分かった。電池の太陽電池特性を検討するために、MePrImI、1%の水、0.25Mのヨウ素及び0.3Mのメチルベンズイミダゾールを含有する電解質組成物1グラム当たり、376  $\mu\text{mol}$ のLiI、LiBr、及びLiClを用いた。これらの電解質を含む電池の太陽電池特性を、表8に与えた。

【0106】

【表8】

	LiIを含む電解質組成物	LiBrを含む電解質組成物	LiClを含む電解質組成物
効率	3.26 %	3.64 %	3.71 %
$V_{oc}$	0.59 V	0.62 V	0.65 V
$I_{sc}$	10.98 $\text{mA}/\text{cm}^2$	11.96 $\text{mA}/\text{cm}^2$	11.55 $\text{mA}/\text{cm}^2$
$V_m$	0.385 V	0.4 V	0.40 V
FF	0.5	0.49	0.49

【実施例14】

【0107】

非活性化 (passivation) 及びDSSCの改善された効率と光起電力

太陽電池分野では、非活性化という用語は、太陽電池の電解質内部の化学種への電子輸送を減少させる処理を意味する。非活性化は、典型的に、ナノ粒子層を、*t*-ブチルピリジンのメトキシプロピオニトリル溶液あるいは他の適切な化合物中に浸すことによって処理することを包含する。太陽電池の、チタニアなどのナノマトリクス層の色素処理後、当該ナノマトリクス層には、色素が吸着し損なった領域が存在し得る。非活性化処理をDSSCに対して実施することで、典型的に、色素が付着していない領域に還元剤が存在する結果、可逆的な電子輸送反応が終端してしまうのを回避することができる。典型的な非活性化処理は、種々のリチウム塩及び／又は他のアルカリ金属塩を含有するイオン性液体組成物がDSSC中に用いられる場合は、必要とならないようである。非活性化処理を実施せず、リチウムの塩化物塩を用いることで、0.65 Vより高い光起電力が達成される。

【0108】

本例示的实施例では、DSSCは、それを*t*-ブチルピリジンの10 wt% メトキシプロピオニトリル溶液中に15分間浸すことによって、非活性化される。非活性化後、DSSCはを40℃に保たれたスライド加熱器を用いて約10分間乾燥させた。MePrImI、1%の水、0.3Mのメチルベンズイミダゾール、及び0.25Mのヨウ素を含む電解質組成物は、本検討において使用した標準電解質組成物1グラム当たり376  $\mu\text{mol}$ のLiI、LiBr、及びLiClを用いてゲル化した。*t*-ブチルピリジンベースの非活性化剤を電解質に適用することによって、DSSCの光起電力は向上したが、光伝導性の低下によってDSSCの効率は低下した。表9は、種々のリチウムハロゲン化物を含む電解質の太陽電池特性に対する、非活性化の影響をまとめて記載している。

【0109】

【表 9】

	LiI でゲル化した電解質	LiBr でゲル化した電解質	LiCl でゲル化した電解質
効率	3.5 %	3.65 %	3.85 %
$V_{oc}$	0.61 V	0.63 V	0.65 V
$I_{sc}$	10.96 mA/cm <sup>2</sup>	11.94 mA/cm <sup>2</sup>	11.75 mA/cm <sup>2</sup>
$V_m$	0.395 V	0.4 V	0.405 V
FF	0.52	0.49	0.5

10

## 【実施例 15】

## 【0110】

ポリビニルピリジンを含む電解質組成物をゲル化する際のリチウムの役割、並びにゲル化能への他のアルカリ金属イオンの効果

リチウムカチオンは、2 wt % という少量においても、錯体形成可能ポリマー、例えば P4VP、を含むイオン性液体組成物をゲル化する際に、特異な効果を有する。ナトリウム、カリウム及びセシウムなどの他のアルカリ金属を用いることで、ゲル化実験を実施した。ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、ヨウ化セシウムなどのアルカリ金属塩を、プロピルメチルイミダゾリウムイオジド (MePrImI)、1 % の水、0.25 M のヨウ素、及び 0.3 M のメチルベンズイミダゾールを含む電解質組成物の一部に添加した。ヨウ化リチウム含有組成物のみが、用いた実験条件にてゲル化した。ナトリウム、カリウム、及びセシウムを含有する残りの 3 つの組成物は、用いた実験条件ではゲル化しなかった。他の用い得るゲル化塩は、カルシウム、マグネシウム、及び亜鉛などの二価金属、あるいはアルミニウムや他の遷移金属イオンなどの三価金属である。

20

## 【実施例 16】

## 【0111】

イオン性液体電解質ゲルへのヨウ素及びリチウム濃度の影響

本例示的实施例では、MeBuImI、ヨウ素、及び 2 wt % の P4VP を含む電解質組成物にリチウム塩を添加して、ゲルを調製した。当該ゲルの太陽電池特性を、高温焼結した、N3 色素で増感された酸化チタン光電極と白金めっきされた SnO<sub>2</sub>:F でコーティングされているガラスライドを用いて試験した。LiI 及び LiCl の両方が、少量 (2 % で十分) の P4VP のような錯体形成可能ポリマーを含むイオン性液体ベースの組成物をゲル化させた。メチルベンズイミダゾールを欠いた組成物では、リチウムは光起電力に影響を及ぼさなかった。5 wt % は、イオン性液体、及び 99 wt % のブチルメチルイミダゾリウムイオジド、1 wt % の水、0.3 M のメチルベンズイミダゾール、及び 0.25 M のヨウ素からなる混合物 1 グラム当たり、約 376  $\mu\text{mol}$  のリチウム塩を含む組成物に相当する。従って、1 wt % は、イオン性液体組成物 1 グラム当たり 376 / 5 = 75  $\mu\text{mol}$  のリチウム塩に相当する。太陽電池特性を、表 10 にまとめて記載している。

30

40

## 【0112】

【表 10】

	5 % LiI	2.5 % LiI	5 % LiCl	2.5 % LiCl
0.05 M ヨウ素	$\eta = 1.6 \%$ $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.89 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.445 \text{ V}$	$\eta = 1.23 \%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.21 \text{ mA}$ $FF = 0.495$ $V_m = 0.415 \text{ V}$	$\eta = 0.64 \%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 2.95 \text{ mA}$ $FF = 0.36$ $V_m = 0.4 \text{ V}$	$\eta = 1.19 \%$ $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ $I_{sc} = 3.87 \text{ mA}$ $FF = 0.53$ $V_m = 0.426 \text{ V}$
0.1 M ヨウ素	$\eta = 1.22 \%$ $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$ $I_{sc} = 6.46 \text{ mA}$ $FF = 0.39$ $V_m = 0.349 \text{ V}$	$\eta = 1.29 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 5.12 \text{ mA}$ $FF = 0.45$ $V_m = 0.386 \text{ V}$	$\eta = 2.83 \%$ $V_{oc} = 0.57$ $I_{sc} = 9.04 \text{ mA}$ $FF = 0.55$ $V_m = 0.422 \text{ V}$	$\eta = 2.06 \%$ $V_{oc} = 0.58$ $I_{sc} = 7.14 \text{ mA}$ $FF = 0.5$ $V_m = 0.42 \text{ V}$
0.25 M ヨウ素	$\eta = 2.58 \%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.49 \text{ mA}$ $FF = 0.41$ $V_m = 0.338 \text{ V}$	$\eta = 3.06 \%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.78 \text{ mA}$ $FF = 0.52$ $V_m = 0.36 \text{ V}$	$\eta = 3.4 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.32 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.369 \text{ V}$	$\eta = 2.6 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.18 \text{ mA}$ $FF = 0.46$ $V_m = 0.364 \text{ V}$

## 【実施例 17】

## 【0113】

ゲル化能へのポリマー濃度の影響、及びレドックス電解質ゲルの太陽電池特性

本例示的实施例では、ゲル粘度及び太陽電池特性へのその影響を検討するために、ポリマー濃度を変化させた。本検討には、電解質組成物として、99%のMeBuImI、1%の水、0.25Mのヨウ素、0.6MのLiI、及び0.3Mのメチルベンズイミダゾールを含んでなる混合物を用いた。ポリマー、即ちP4VP、の濃度は、1%から5%にまで変化させた。1%のP4VPを含む電解質組成物は、当該ゲルを収容するバイアルを下方に振った際にゆっくりと流れるように動いた。2%、3%、及び5%のゲルは、流れるように動かなかった。5%のP4VPを含むゲルは、2% P4VP調製物と比較した際、ずっと固体状であるようにみえた。表11は、検討した種々のP4VP濃度を有する当該ゲルの太陽電池特性をまとめて記載している。

## 【0114】

結果から、P4VP含有量を増やして粘度を高めても太陽電池特性は変化しないことがわかる。従って、ゲルの粘度は、太陽電池特性の低下を起こすことなく、調節することができる。メチルベンズイミダゾールは、高い $\eta$ を実現するために必要とされる場合がある。0.25Mにまでヨウ素濃度を高めることによってまた、効率が向上する。0.25Mを越えると、光起電力は急激に低下し、総合効率も低下する。セリウム、ナトリウム、カリウム、あるいはテトラアルキルアンモニウムイオンのような他の金属イオンあるいはカチオンは、効率の向上に寄与することは見出されておらず、電解質溶液のゲル化も引き起こさなかった。さらに、リチウムに加え、塩化物アニオンが、メチルベンズイミダゾールを含む組成物の光起電力を低下させることなく光起電力を高めることで、効率を向上させることが見出された。

## 【0115】

10

20

30

40

【表 1 1】

太陽電池特性	1 % P4VP	2 % P4VP	3 % P4VP	5 % P4VP
$\eta$ (%)	3.23	3.48	3.09	3.19
$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	10.74	10.42	12.03	10.9
$V_{oc}$ (V)	0.59	0.59	0.6	0.61
$V_m$ (V)	0.39	0.4	0.38	0.40
$I_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	8.27	8.69	8.07	8.03
FF	0.51	0.57	0.43	0.48

10

## 【0 1 1 6】

## D. 共増感剤 (co-sensitizer)

例示的な一実施形態によると、上記感光剤は、第1の増感剤と第2の電子ドナー化学種、即ち「共増感剤」を含む。第1の感光性付与色素と共増感剤を一緒にあるいは別々に添加することで、図1-4に示す、相互接続された感光性ナノ粒子材料112、212、312及び412を形成することができる。図1-4に関して上述したように、感光性付与色素は、入射可視光の電気への変換を促進し、それによって、所望の太陽電池効果が生ずる。例示的な一実施形態では、共増感剤は、好ましくは、(1)窒素原子の自由電子対と該窒素原子が結合している芳香族環の混成軌道との共役、及び電子移動後に、これらの混成軌道によって生じ得るカチオンラジカルの共鳴安定性、並びに(2)共安定性付与剤を半導体酸化物に固定化する機能を有する、カルボキシやホスフェートのような配位結合基、を含む。適切な共増感剤の例として、限定はしないが、芳香族アミン(例えば、トリフェニルアミン及びその誘導体など)、カルバゾール、及び他の縮合環類似体が挙げられる。

20

## 【0 1 1 7】

再び図1-4を参照すると、当該共増感剤は、相互接続された感光性ナノ粒子材料112、212、312及び412の伝導帯に電気的に接続されている。適切な配位結合基として、限定はしないが、カルボキシレート基、ホスフェート基、又は例えばオキシムあるいはアルファケト-エノラートのようなキレート基が挙げられる。

30

## 【0 1 1 8】

以下の表12-18は、共増感剤を感光性付与色素と共に高温焼結されたあるいは低温相互接続されたチタニア表面上に共吸着させると太陽電池効率が向上することを示す結果を与える。表12-16では、AM 1.5という太陽光シミュレータ条件(即ち、強度1000 W/m<sup>2</sup>の光の照射)を用いて、キャラクタリゼーションを実施した。3-メトキシプロパンニトリル中に1 MのLiI、1 Mのt-ブチルピリジン、0.5 MのI<sub>2</sub>を含んで成る液体電解質を採用した。表中に示したデータから、低温で相互接続された(表15、17及び18)チタニアナノ粒子及び高温で相互接続された(表12、13、14及び16)チタニアナノ粒子の両方に関して、1つ又は複数の操作電池パラメータが向上することがわかる。記載した太陽電池特性には、 $\eta$ 、 $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$ 、FF、 $V_m$ 、及び $I_m$ が含まれる。共増感剤に対する増感剤の比は、感光剤溶液中の感光剤の濃度に基づく。

40

## 【0 1 1 9】

特に、共増感剤の濃度が色素濃度の約50 mol %未満である場合に、芳香族アミンが、色素増感チタニア太陽電池の電池性能を向上させることが見出された。好ましい芳香族アミンの一般的な分子構造の例を、図19及び20に示している。好ましくは、共増感剤の濃度は、約1%~約20 mol %であり、より好ましくは、約1 mol %~約5 mol %である。

50

## 【0120】

図19Aは、共増感剤として機能し得る化学構造1900を図示している。分子1900は、その配位結合基あるいはキレート基、即ちA、を介して、ナノ粒子層表面に吸着する。上述のように、Aは、カルボン酸基あるいはその誘導体、ホスフェート基、オキシムあるいはアルファケトエノラートとし得る。図19Bは、構造1900の詳細な実施形態1910、即ちDPABA（ジフェニルアミノ安息香酸）、であり、ここで、A=COOHである。図19Cは、Aがカルボキシ誘導体COOHである、DEAPA（N',N'-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸）と称される別の具体的なアミン1920を図示している。

## 【0121】

図20Aは、共増感剤あるいは感光性付与色素の何れとしても機能し得る化学構造1930を示している。当該分子は、500nmより大きな照射は吸収せず、その配位結合基あるいはキレート基、即ちA、を介して、ナノ粒子層表面に吸着している。Aは、カルボン酸あるいはその誘導体、ホスフェート基、オキシムあるいはアルファケトエノラートとし得る。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ、フェニル基、アルキル基、置換フェニル基、ベンジル基とすることができる。好ましくは、当該アルキルは、1～10の炭素を含む。図20Bは、構造1930の具体的実施形態1940、即ちDPACA（2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N'-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸）、を図示しており、ここでR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はフェニルであり、AはCOOHである。

## 【0122】

DPACA1940は、以下のように合成することができる。酢酸 60mlを収容している凝縮器及び攪拌格子を備えた100ml丸底フラスコに、4-アセチル安息香酸 1.49g（9.08mmol）、4-N,N'-ジフェニルベンズアルデヒド 1.69g（6.18mmol）、及び酢酸アンモニウム 5.8g（75.2mmol）を添加した。当該溶液を、窒素下で攪拌しつつ、5時間加熱乾留した。反応物を室温にまで冷却し、水 150ml中に注ぎ、それをジクロロメタン 150mlで抽出した。当該ジクロロメタンを、ロータリエバポレータによって、分離、蒸発除去し、黄色油が生成した。次いで、当該油をシリカゲルカラム上で4%メタノール/ジクロロメタンを用いて溶離させ、オレンジ色の固形物である生成物を得た。当該固形物をメタノールで洗浄し、真空乾燥して、DPACA 0.920gを得た。融点は199～200℃であり、λ<sub>m</sub>は421nmであり、分子吸光係数Eは39200Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>であった。当該構造は、NMR分光器によって確認された。記載した太陽電池特性には、η、V<sub>oc</sub>、I<sub>sc</sub>、FF、V<sub>m</sub>、及びI<sub>m</sub>が含まれる。共増感剤に対する増感剤の比は、当該感光性付与溶液中の感光剤濃度に基づく。

## 【0123】

表12は、高温焼結され、1mMのN3色素溶液及び3種の濃度のDPABA中に一晚浸漬させて感光性を付与したチタニアに関する結果を示している。表12はまた、平均ηが、好ましい20/1（色素/共増感剤）比の場合に最も高いことも示している。

## 【0124】



【表 1 2】

一般条件	I-V 特性								
	条件	電池面積 cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	1mM N3/EtOH 一晚	0.44	0.62	6.69	0.44	8.38	0.56	2.91	
		0.52	0.64	6.81	0.43	8.59	0.54	2.94	
色素溶媒 EtOH	対照用 平均	0.54	0.63	6.95	0.41	8.72	0.52	2.84	
		0.50	0.63	6.82	0.43	8.56	0.54	2.90	0.05
色素集合体 N3, DPABA	1mM N3, 0.05M DPABA 含有 EtOH	0.50	0.64	7.70	0.45	9.31	0.58	3.43	
		0.53	0.64	7.40	0.45	9.30	0.56	3.31	
焼結温度 450℃, 30 分	一晚 20/1 平均	0.50	0.64	7.70	0.45	9.38	0.57	3.44	
		0.51	0.64	7.60	0.45	9.33	0.57	3.49	0.07
7μm 厚さ TiO <sub>2</sub> , -10 μm	1mM N3, 1mM DPABA 含有 EtOH	0.53	0.63	7.21	0.41	8.58	0.55	2.96	
		0.50	0.63	6.75	0.44	8.23	0.57	2.97	
	一晚 1/1 平均	0.42	0.63	7.11	0.44	8.67	0.57	3.13	
		0.48	0.63	7.02	0.43	8.49	0.56	3.02	0.10
電解質	1mM N3, 10mM DPABA 含有 EtOH	0.33	0.58	4.95	0.42	6.02	0.60	2.08	
		0.52	0.60	5.51	0.42	6.67	0.58	2.31	
AM 1.5D, C1 太陽	一晚 1/10	0.49	0.60	5.53	0.42	6.72	0.58	2.32	
7μm 前処理	平均	0.45	0.59	5.33	0.42	6.47	0.58	2.24	0.14

10

【0 1 2 5】

表 1 3 は、電池に光照射しつつカットオフフィルタ（第 3 及び第 4 の見出し）を用いて、その I-V 特性を試験した場合の結果を示している。表 1 3 はまた、電池の効率が、DPABA の存在時になお改善されることを示しており、これは、フィルタのない場合のその効果が単に DPABA による UV 光の吸収、その後の電荷注入に起因するものではないことを示唆している。図 2 1 は、DPABA に関する、吸光度対波長のプロット 2 1 0 0 を示しており、それは 4 0 0 nm 未満のものを吸収している。カットオフフィルタの吸光度が大きいため、光はほとんど DPABA の吸収バンドに到達しない。

20

【0 1 2 6】

【表 1 3】

条件	I-V 特性							
	電池 面積 cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>m</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
1 mM N3 含有 EtOH 一晚対照用	0.49	0.70	8.62	0.46	11.02	0.51	3.97	
	0.49	0.70	8.13	0.45	10.20	0.51	3.66	
	0.49	0.73	7.93	0.51	9.69	0.57	4.04	
	0.49	0.71	8.23	0.47	10.30	0.53	3.89	0.20
1mM N3 0.05mM DPABA 含有 EtOH, 20/1 一晚	0.49	0.71	9.05	0.46	11.53	0.51	4.16	
	0.49	0.71	9.24	0.46	11.56	0.52	4.25	
	0.49	0.71	9.39	0.46	11.50	0.53	4.32	
平均	0.49	0.71	9.23	0.46	11.53	0.52	4.24	0.08
1 mM N3 含有 EtOH 一晚対照用	0.49	0.69	6.35	0.47	7.83	0.55	4.26	455nm カットオフ フィルタ使用 70 mW/cm <sup>2</sup>
	0.49	0.69	6.05	0.46	7.44	0.54	3.98	
	0.49	0.72	5.74	0.52	6.94	0.60	4.27	
平均	0.49	0.70	6.05	0.48	7.40	0.56	4.17	0.17
1mM N3 0.05mM DPABA 含有 EtOH, 20/1 一晚	0.49	0.70	6.73	0.47	8.21	0.55	4.52	455nm カットオフ フィルタ使用 70 mW/cm <sup>2</sup>
	0.49	0.70	6.74	0.47	8.19	0.55	4.53	
	0.49	0.70	6.74	0.49	8.25	0.57	4.72	
平均	0.49	0.70	6.74	0.48	8.22	0.56	4.59	0.11

10

20

30

## 【0 1 2 7】

表 1 4 は、トリフェニルアミン自体（即ち、カルボキシなどのチタニア錯体形成基不含の）を添加しても、上記条件下ではほとんど効率が向上しないことを示している。

## 【0 1 2 8】

【表 1 4】

条件	I-V 特性							
	cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>m</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
0.5 mM N3 含有 EtOH, 一晚	0.49	0.70	7.96	0.45	9.82	0.52	3.58	
	0.49	0.71	8.09	0.48	9.58	0.57	3.88	
	0.49	0.70	7.47	0.48	8.83	0.58	3.59	
平均	0.49	0.70	7.84	0.47	9.41	0.56	3.68	0.17
0.5 mM N3, 0.025 mM TPA 含有 EtOH 一晚 20/1	0.49	0.69	7.44	0.45	9.21	0.53	3.35	
	0.49	0.69	7.61	0.47	9.75	0.53	3.58	
	0.49	0.69	6.98	0.45	8.56	0.53	3.14	
平均	0.49	0.69	7.34	0.46	9.17	0.53	3.36	0.22
0.5 mM N3, 2.0 mM TPA 含有 EtOH 一晚 ¼	0.49	0.68	4.62	0.44	5.66	0.53	2.03	
	0.49	0.66	4.18	0.45	5.38	0.53	1.88	
	0.49	0.66	4.51	0.45	5.82	0.53	2.03	
平均	0.49	0.67	4.44	0.45	5.62	0.53	1.98	0.09

10

20

【0129】

表 1 5 は、低温で相互接続されたチタニアを用いると効果があること、並びに 20 / 1 (色素 / 共増感剤) の比が好ましいこと、を示している。

【0130】

【表 15】

条件	I-V 特性							
	電池面積 cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>m</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 一晚対照用	0.49	0.73	8.32	0.50	10.56	0.54	4.16	
	0.51	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.56	0.47	10.65	0.52	4.02	
平均	0.50	0.72	8.34	0.49	10.50	0.53	4.06	0.09
0.5 mM N3, 0.0125 mM DPABA 含有 EtOH, 40/1, 一晚	0.49	0.73	8.55	0.51	10.48	0.57	4.36	
	0.53	0.72	8.53	0.50	11.00	0.54	4.27	
	0.49	0.74	8.08	0.54	10.96	0.54	4.36	
平均	0.50	0.73	8.39	0.52	10.81	0.55	4.33	0.06
0.5 mM N3, 0.017mM DPABA 含有 EtOH, 30/1, 一晚	0.49	0.73	9.07	0.49	11.31	0.54	4.44	
	0.49	0.75	8.64	0.52	10.97	0.55	4.49	
	0.52	0.73	8.19	0.52	10.88	0.54	4.26	
平均	0.50	0.74	8.63	0.51	11.05	0.54	4.40	0.12
0.5 mM N3, 0.025 mM DPABA 含有 EtOH, 20/1, 一晚	0.50	0.75	8.57	0.52	11.56	0.51	4.46	
	0.49	0.74	8.88	0.52	11.45	0.54	4.62	
	0.53	0.74	9.01	0.51	12.08	0.51	4.60	
平均	0.51	0.74	8.82	0.52	11.70	0.52	4.56	0.09
0.5 mM N3, 0.5 mM DPABA 含有 EtOH, 1/1, 一晚	0.49	0.72	8.85	0.48	10.78	0.55	4.25	
	0.51	0.74	8.62	0.47	10.37	0.53	4.05	
	0.50	0.75	8.38	0.49	10.02	0.55	4.11	
平均	0.50	0.74	8.62	0.48	10.39	0.54	4.14	0.10
0.5 mM N3, 5mM DPABA 含有 EtOH, 1/10, 一晚	0.49	0.68	7.56	0.44	9.09	0.54	3.33	
	0.51	0.69	7.62	0.46	9.34	0.54	3.51	
	0.49	0.67	7.25	0.45	8.84	0.55	3.26	
平均	0.50	0.68	7.48	0.45	9.09	0.54	3.36	0.13

10

20

30

40

## 【0131】

表 16 は、共増感剤に対する色素の比を 20 / 1 に保ちつつ、高濃度の N3 色素を用いて感光性を付与した、高温焼結されたチタニアに関する結果を示している。見出し 1 及び 2 は、共増感剤によって電池性能が向上することを示している。見出し 3 は、DPABA のみの増感剤としての効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルを照射された際には、当該物質それ自身が増感剤として機能することを実証している。

## 【0132】

【表 16】

一般条件	条件	I-V 特性							
		電池 面積 cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>m</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	8mM N3/非プロ トン性極性溶媒	0.49	0.68	8.51	0.44	10.07	0.55	3.74	
		0.49	0.67	8.28	0.44	9.75	0.56	3.64	
色素溶媒 非プロトン 性極性溶媒	1時間 対照用	0.49	0.68	9.16	0.42	10.80	0.52	3.85	
		平均	0.49	0.68	8.65	0.43	10.21	0.54	3.74
	8mM N3, 0.4mM DPABA 含有非プロ トン性極性溶媒 20/1 1時間	0.49	0.68	9.52	0.44	11.18	0.55	4.19	
		0.49	0.68	9.96	0.44	11.59	0.56	4.38	
		0.49	0.65	9.81	0.42	12.13	0.52	4.12	
		平均	0.49	0.67	9.76	0.43	11.63	0.54	4.23
	5mM DPABA 含有 非プロトン性極性 溶媒 一晚	0.49	0.55	1.02	0.42	1.22	0.64	0.43	
		0.49	0.55	0.94	0.41	1.13	0.62	0.39	
		0.49	0.58	0.89	0.44	1.07	0.63	0.39	
		平均	0.49	0.56	0.95	0.42	1.14	0.63	0.40

10

## 【0133】

表 17 は、低温で相互に接続されたチタニアに関する結果を示している。見出し 5 は、増感剤としての DPACA 単独の効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルを照射された際には、当該物質それ自体が増感剤として機能することを実証している。

20

## 【0134】

【表 1 7】

I-V 特性								
条件	電池面積 cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>m</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 一晚 対照用	0.51	0.73	8.40	0.50	10.84	0.53	4.20	
	0.53	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.77	0.47	10.87	0.53	4.12	
平均	0.51	0.72	8.43	0.49	10.67	0.53	4.10	0.11
0.5 mM N3, 0.01 mM DPACA含有 EtOH, 50/1, 一晚	0.49	0.73	8.10	0.51	10.39	0.54	4.13	
	0.50	0.74	7.95	0.50	10.01	0.54	3.98	
	0.49	0.72	8.10	0.50	9.85	0.57	4.05	
平均	0.49	0.73	8.05	0.50	10.08	0.55	4.05	0.03
0.5 mM N3, 0.02 mM DPACA含有 EtOH, 25/1, 一晚	0.49	0.74	8.38	0.50	10.48	0.54	4.19	
	0.52	0.73	8.18	0.48	9.74	0.55	3.93	
	0.49	0.76	8.08	0.54	9.45	0.61	4.36	
平均	0.50	0.74	8.21	0.51	9.89	0.57	4.16	0.22
0.5 mM N3, 0.5 mM DPACA含有 EtOH, 1/1, 一晚	0.49	0.73	9.07	0.46	11.31	0.51	4.17	
	0.49	0.75	7.41	0.53	9.24	0.57	3.93	
	0.52	0.76	7.93	0.52	9.12	0.59	4.12	
平均	0.50	0.75	8.14	0.50	9.89	0.56	4.07	0.13
0.5 mM N3, 5.0 mM DPACA含有 EtOH, 1/10, 一晚	0.56	0.73	6.36	0.49	7.59	0.56	3.12	
	0.52	0.73	6.63	0.49	7.84	0.57	3.25	
	0.50	0.72	6.53	0.49	7.59	0.59	3.20	
平均	0.53	0.73	6.51	0.49	7.67	0.57	3.19	0.07
5.0 mM DPACA含有 EtOH, 一晚	0.43	0.65	3.12	0.49	3.77	0.62	1.53	
	0.45	0.65	2.93	0.49	3.51	0.63	1.44	
	0.49	0.66	2.83	0.49	3.40	0.62	1.39	
平均	0.46	0.65	2.96	0.49	3.56	0.62	1.45	0.07

【0135】

表 1 8 は、低温で相互に接続されたチタニアに関する結果を示している。見出し 6 は、増感剤としての DEAPA 単独の効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルが照射される際には、当該物質それ自体が増感剤として機能することを実証している。

【0136】

10

20

30

40

50

【表 18】

一般条件	I-V 特性								
	条件	電池面積 cm <sup>2</sup>	V <sub>oc</sub> V	I <sub>m</sub> mA/cm <sup>2</sup>	V <sub>m</sub> V	I <sub>sc</sub> mA/cm <sup>2</sup>	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	0.5mM N3/EtOH 一晚	0.51	0.72	8.67	0.49	10.60	0.56	4.25	
		0.49	0.75	8.15	0.47	10.50	0.49	3.83	
色素溶媒 EtOH	対照用 平均	0.49	0.74	8.74	0.44	10.63	0.49	3.85	
		0.50	0.74	8.52	0.47	10.58	0.51	3.97	0.24
色素集合体 N3, DEAPA	0.5mM N3, 0.01mM DEAPA 含有 EtOH	0.49	0.70	8.68	0.44	11.00	0.50	3.82	
		0.52	0.71	8.57	0.45	11.11	0.49	3.86	
焼結温度 120℃, 10 分	50/1 一晚	0.50	0.72	8.40	0.45	10.61	0.49	3.78	
		0.50	0.71	8.55	0.45	10.91	0.49	3.82	0.04
7μm厚さ TiO <sub>2</sub> , 7μm 液体	0.5mM N3, 0.02mM DEAPA 含有 EtOH	0.51	0.74	8.90	0.44	10.92	0.48	3.92	
		0.53	0.73	8.76	0.44	10.51	0.50	3.85	
	25/1 一晚	0.49	0.73	8.40	0.45	10.21	0.51	3.78	
		0.51	0.73	8.69	0.44	10.55	0.50	3.85	0.07
電解質 AM 1.5D, CI 太陽	0.5mM N3, 0.5mM DEAPA 含有 EtOH	0.49	0.71	8.94	0.43	10.78	0.50	3.84	
		0.51	0.71	8.83	0.44	10.37	0.53	3.89	
7μm前処理	1/1 一晚	0.50	0.70	8.18	0.42	9.71	0.51	3.44	
		0.50	0.71	8.65	0.43	10.29	0.51	3.72	0.25
	0.5mM N3, 5.0mM DEAPA 含有 EtOH	0.52	0.60	0.88	0.45	1.08	0.61	0.40	
		0.49	0.59	0.71	0.44	0.85	0.62	0.31	
	1/10 一晚	0.49	0.59	0.75	0.44	0.91	0.61	0.33	
		0.50	0.59	0.78	0.44	0.95	0.62	0.33	0.04
	5.0mM DEAPA 含有 CHCl <sub>3</sub>	0.49	0.54	0.41	0.42	0.49	0.65	0.17	
		0.49	0.54	0.35	0.39	0.46	0.55	0.14	
	一晚	0.51	0.52	0.45	0.40	0.52	0.67	0.18	
		0.50	0.53	0.40	0.40	0.49	0.62	0.16	0.02

10

20

30

40

50

## 【0137】

## E. 半導体酸化物調合物

他の例示的实施形態では、本発明は、上述のような、低温で半導体酸化物ナノ粒子を相互に接続させて形成されるDSSCに使用するための、半導体酸化物調合物を提供する。半導体酸化物調合物は、室温でコーティングすることができ、約50℃～約150℃の温度で乾燥させると、透明な導電性酸化物(TCO)でコーティングされたプラスチック基材に対して好ましい接着性を有する機械的に安定な半導体ナノ粒子フィルムが得られる。一実施形態では、相互に接続された感光性ナノ粒子112、212、312及び412からなるナノ粒子半導体は、酢酸を用いて又は用いずに、水中に分散させた市販のTiO<sub>2</sub>、ポリマー結合剤から形成される。使用されるポリマー結合剤として、限定はしないが、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキサ이드(PEO)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール(PVA)及び他の水溶性ポリマーが挙げられる。ポリマーに対する半導体酸化物粒子、例えばTiO<sub>2</sub>、の比は、重量で約100:0.1～100:20、好ましくは重量で約100:1～100:10とし得る。調合物中に酢酸が存在することは、TCOコーティングされた基材に対する当該コーティングの接着性を向上させるのに役立つ。しかしながら、酢酸は、本発明の本態様に必須ではなく、酢酸を含まない半導体酸化物分散物も満足に機能する。他の実施形態では、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子は、例えば、PVP、ビュツバル(butvar)、エチルセルロースなどのようなポリマー結合剤と共に、例えば、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒中に分散している。

## 【0138】

他の例示的实施形態では、半導体酸化物コーティングの機械的完全性及びこれらのコーティングに基づく色素増感電池の太陽電池性能は、架橋剤を用いて半導体ナノ粒子を相互に接続させることによってさらに改善することができる。上記ポリリンカーをこの目的のために使用することができる。これらの架橋剤は、例えば、チタニアコーティング調合物

に直に、又はエタノール、イソプロパノール、あるいはブタノールなどの有機溶媒中の溶液としてのチタニアコーティングを乾燥させるための後続のステップにおいて、適用することができる。例えば、次いで当該フィルムを約70℃～約140℃まで加熱すると、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子間のTiO<sub>2</sub>ブリッジの形成を導く。好ましくは、本例のポリリンカー濃度は、チタニア基準で約0.01～約20重量%である。

#### 【0139】

#### F. 半導体プライマー層コーティング

他の例示的实施形態では、本発明は、半導体酸化物材料、並びに基材材料上に半導体酸化物ナノ粒子層をコーティングしてDSSCを形成する方法を提供する。図22は、本発明による、コーティングプロセスの例示的实施形態2200を示している。本例示的实施形態では、基材材料2210を、半導体酸化物からなる第1のプライマー層2220でコーティングし、次いで、該プライマー層2220上に半導体酸化物ナノ粒子2230の懸濁物をコーティングする。プライマー層2220は、真空コーティングされた半導体酸化物フィルム（例えば、TiO<sub>2</sub>フィルム）を含むことができる。あるいはまた、プライマー層2220は、半導体酸化物（例えば、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>）の微粒子を含む薄いコーティングを含むことができる。プライマー層2220はまた、ポリリンカーあるいは前駆体溶液、その一例は上記図15に記載のチタニウム（IV）ブトキシドポリマー1500である、からなる薄層を含むことができる。本発明の例示的な一実施形態によれば、基材材料2210は、図1-4記載の導電性繊維コア102や202、あるいは内部導電体304や404である。加えて、基材材料2210は、透明で、導電性の、プラスチック基材である。本例示的实施形態によれば、ナノ粒子2230の懸濁物は、図1-4の相互に接続された感光性ナノ粒子材料112、212、312及び412である。薄いフィルム状の、微粒子状の、あるいは前駆体溶液状の、特にSnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びZnOをはじめとする多数の半導体金属酸化物を、真空コーティング、スピンドコーティング、ブレードコーティング又は他のコーティング法を用いて、プライマー層コーティングとして使用することができる。

#### 【0140】

プライマー層2220は、層2230のようなナノ構造の半導体酸化物フィルムの基材材料2210に対する接着性を改善する。当該プライマー層を備えるDSSCでは性能の向上することが確認されており、以下に説明する。この向上は、半導体酸化物ナノ粒子（又は、光電極）と透明な導電性酸化物でコーティングされたプラスチック基材との間の接着性の改善、並びにより高い短絡耐性から得られる。

#### 【0141】

本発明の本態様の種々の例示的实施形態の実施例を、二酸化チタンナノ粒子層を備えるDSSCに関して、以下に述べる。

#### 【実施例18】

#### 【0142】

TiO<sub>2</sub>ナノ粒子光電極のためのプライマー層として真空コーティングされたTiO<sub>2</sub>

本例示的实施例では、厚さ2.5nm～100nmの薄いTiO<sub>2</sub>フィルムを、ポリエステル（ここでは、PET）基材上にコーティングされているITO層の上に、真空下でスパッタコーティングした。水ベースのTiO<sub>2</sub>（平均粒子径21nmのP25）スラリーを、スパッタコーティングされた薄いTiO<sub>2</sub>を有するITO/PETと未加工のITO/PET（即ち、スパッタコーティングされた薄いTiO<sub>2</sub>を含まない部分）の両方の上にスピンドコーティングした。コーティングされたフィルムを、ポリ[Ti(OBu)<sub>4</sub>]のブタノール溶液中に浸漬させ、次いで120℃で2分間熱処理した。低温反応性相互接続フィルムを、非プロトン性の極性溶媒ベースのN3色素溶液（8mM）中に2分間配置した。白金（Pt）対向電極、I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>液体電解質、2milのSURLYN、及び銅導電性テープを備える太陽電池を作製した。太陽光シミュレータを用いて、I-V特性の測定を実施した。

#### 【0143】

スパッタコーティングされた薄いTiO<sub>2</sub>を有するITO/PET上にP25スラリーをコーティング



して得たナノ構造の $\text{TiO}_2$ フィルムの接着性は、未加工のITO/PET上のフィルムより優れていた。スパッタコーティングされた薄い $\text{TiO}_2$ を有するITO/PET上に調製されたPV電池は、未加工のITO/PET上のそれらと比較して、より良い太陽電池性能を示すことも確認された。曲線因子の向上も同様に達成された。スパッタコーティングされた薄い $\text{TiO}_2$ を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、0.67もの高いFFが測定された。未加工のITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、確認されたFFは0.60より高くはなかった。スパッタコーティングされた薄い $\text{TiO}_2$ を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、より高い太陽電池変換効率（未加工のITO/PETから作製された光電極よりも約17%高い）が測定された。スパッタコーティングされた薄い $\text{TiO}_2$ を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、短絡耐性の改善もまた確認された。

#### 【実施例19】

##### 【0144】

$\text{TiO}_2$ 懸濁物の代わりに、プライマー層としての $\text{TiO}_2$ 微粒子

本例示的实施例では、PET基材上のITOの凸部間の凹部内に組み込まれるほど十分に小さい $\text{TiO}_2$ 微粒子は、チタニウム(IV)イソプロポキシドを加水分解させることによって調製した。次いで、当該微粒子を、ITO層上に800rpmにてスピンコーティングした。次いで、平均粒子径およそ21nmの37% $\text{TiO}_2$  (P25) 懸濁物を微粒子層上に800rpmにてスピンコーティングした。コーティングされた $\text{TiO}_2$ を、Ti(IV)ブトキシドポリマーの0.01Mブタノール溶液中に15分間浸漬させ、その後スライド加熱器を用いて50℃で乾燥させ、次いで120℃で2分間加熱することによって、低温で相互接続させた。相互に接続されたコーティングを、8mMの非プロトン性極性溶媒中に2分間浸漬させることによってN3色素で染め、次いで、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて50℃で2分間乾燥させた。プライマーコーティング微粒子を利用しない以外は同じ方法で、対照用コーティングを調製した。太陽光シミュレータを用いて、当該電池の性能特性を測定した。試験体及び対照体に関する結果を、以下の表19に記載している。 $\text{TiO}_2$ 懸濁物の代わりにプライマーコーティングとして酸化スズ微粒子を用いても、同様の改善が得られた。

##### 【0145】

##### 【表19】

	$V_{oc}$	$I_{sc}$	$\eta$	FF
対照品	0.64	4.86	1.67%	0.54
発明品	0.66	6.27	2.36%	0.57

#### 【実施例20】

##### 【0146】

$\text{TiO}_2$ の代わりに、プライマー層としてのチタニウム(IV)ブトキシドポリマー含有ブタノール（前駆体溶液）

他の試験では、0.01Mにてブタノール中に含有されるチタニウム(IV)ブトキシドポリマーを、800rpmにてITO/PETプラスチック基材の上にスピンコーティングした。平均粒径およそ21nmの43% $\text{TiO}_2$  (P25) 懸濁物を800rpmにてスピンコーティングした。コーティングされた $\text{TiO}_2$ を、Ti(IV)ブトキシドポリマーの0.01Mブタノール溶液中に15分間浸漬させ、その後スライド加熱器を用いて50℃で乾燥させ、次いで120℃で2分間加熱することによって、低温で相互接続させた。焼結したコーティングを、8mMの非プロトン性極性溶媒中に2分間浸漬させることによってN3色素で染め、次いで、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて50℃で2分間乾燥させた。プライマー層コーティングを利用しない以外は同じ方法で、対照用コーティングを調製し

た。太陽光シミュレータを用いて、当該電池の  $I-V$  特性を測定した。試験体及び対照体に関する結果を、以下の表 20 に記載している。

【0147】

【表 20】

	$V_{oc}$	$I_{sc}$	$\eta$	FF
対照品	0.66	7.17	2.62%	0.56
発明品	0.70	8.11	3.38%	0.59

10

【実施例 21】

【0148】

太陽電池繊維

図 23 は、例示的な太陽電池繊維 2300 を図解している。微粒状の表面に帰着するフッ化水素酸と硝酸との混合物中での清浄化を実施した、チタンワイヤ 2304 を、 $TiO_2$  ナノ粒子 2308 分散物（イソプロパノールベース、固形分 34.9%、 $1/480$  のポリブトキシチタネートの 0.073% ブタノール溶液が添加されたもの）でコーティングした。当該分散物を、オリフィス径およそ 10 ミリインチ（「mil」）のガラスアプリケーションータを用いて、チタンワイヤ 2304 に適用した。 $TiO_2$  コーティング 2308 の完全性と、コーティングされたワイヤの取り扱い性を向上させるために、 $TiO_2$  コーティング 2308 を比較的高温（約 450℃）で 30 分間焼結させた。当該  $TiO_2$  コーティング 2308 を、8 mM の N3 色素溶液中に室温で 2 分間浸すことによって色素増感させ、エタノール中に 45 秒間浸漬させ、空気乾燥した。 $TiO_2$  コーティング 2308 を備えるチタンワイヤ 2304 を、TEFLON（デュポン社から入手可能）マイクロチューブ（ゼウスインダストリアルプロダクツ社から入手可能）である保護層 2312 の中に挿入した。細い白金ワイヤもまた、保護層 2312 の中に挿入し、対向電極 2316 として機能させた。保護層 2312 を液体電解質 2320 で満たすことで、太陽電池繊維 2300 が完成した。

20

【0149】

30

チタンワイヤ 2304 上の  $TiO_2$  2308 の乾燥範囲（dry coverage）は、10 mil であった。チタンワイヤ 2304 の直径は、7.7 mil であった。TEFLON マイクロチューブ保護層 2312 は 16 mil であったが、20 mil のチューブも使用することができる。白金ワイヤ対向電極 2316 の直径は、3 mil であった。液体電解質 2320 は、メトキシプロピオニトリル中に 1 M の LiI、0.05 M のヨウ素、及び 1 M の  $t$ -ブチルピリジンを含んで成る溶液であった。太陽電池特性は、太陽光シミュレータ内で測定した。開回路電圧  $V_{oc}$  範囲は 0.70 V ~ 0.73 V であり、短絡電流  $I_{sc}$  範囲は 4.1 mA/cm<sup>2</sup> ~ 4.6 mA/cm<sup>2</sup> であった。典型的電池の太陽光効率、1.53% であった。陽極処理したチタンワイヤを用いて製造した太陽電池繊維は、太陽光効率 2.11% を示した。

40

【0150】

保護層 2312 は、TEFLON に制限されるものではない。保護層には、限定はしないが、マイラーポリアクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、エポキシなどをはじめとする、任意の柔軟で光透過性であるポリマー材料を用いることができる。構成要素を保護層 2312 内部に挿入する代わりに、太陽電池繊維 2300 上に保護層 2312 をコーティングすることもできる。コーティング法として、限定はしないが、噴霧、分散、あるいは保護作用のある材料中に繊維を浸漬させて保護層 2312 を形成させること、が挙げられる。

【0151】

特定の例示的实施形態を参照して本発明を詳細に示し説明してきたが、添付の特許請求

50

の範囲によって定義される本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形状及び詳細に関する種々の変更をなし得ることを理解されたい。例を示せば、太陽電池、モジュール、あるいは繊維を形成するために、開示した任意の特徴を、開示した任意の他の特徴と組み合わせることができる。

#### 【0152】

特定の例示的实施形態を参照して本発明を詳細に示し説明してきたが、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形状及び詳細に関する種々の変更をなし得ることを理解されたい。例を示せば、太陽電池、モジュール、あるいは繊維を形成するために、開示した任意の特徴を、開示した任意の他の特徴と組み合わせることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0153】

【図1A-1D】本発明による、導電性繊維コアを含む太陽電池材料の種々の例示的实施形態の断面図

【図2A-2D】本発明による、導電性繊維コア及び触媒作用を示す媒体層を含む太陽電池材料の種々の例示的实施形態の断面図

【図3A-3D】本発明による、電気絶縁性繊維コアを含む太陽電池材料の種々の例示的实施形態の断面図

【図4A-4D】本発明による、電気絶縁性繊維コア及び触媒作用を示す媒体層を含む太陽電池材料の種々の例示的实施形態の断面図

【図5】本発明による、導電性繊維コア及び導電体内に埋め込まれたワイヤを含む太陽電池材料の種々の例示的实施形態の断面図

【図6A】本発明の例示的实施形態による、太陽電池を含む柔軟繊維の形成

【図6B】本発明の例示的实施形態による、太陽電池を含む柔軟繊維の形成

【図6C】図6A及び6Bに記載の方法を用いて形成された例示的太阳電池材料の断面図

【図7】本発明の例示的实施形態による、繊維状太陽電池の例示的实施形態

【図8A-8C】本発明による、柔軟な織物を形成する太陽電池繊維の電氣的接続を実施する実施する種々の例示的实施形態

【図9】本発明の例示的实施形態による、太陽電池材料から形成された例示的な太陽電池繊維

【図10】本発明による、2成分からなる太陽電池メッシュの例示的实施形態

【図11】本発明の例示的实施形態による、連続製造プロセスを用いて太陽電池材料を含む柔軟繊維を形成するための例示的な方法

【図12】本発明による、金属Mの酸化物からなるナノ粒子のためのポリリンカーの例示的实施形態の例示的化学構造

【図13】金属Mの酸化物からなるナノ粒子のための、本発明による、例示的实施形態のポリリンカーの他の例示的化学構造

【図14A】本発明の例示的实施形態による、ポリリンカーによって相互に接続されたナノ粒子の例示的化学構造

【図14B】本発明の例示的实施形態による、基材酸化物層に付着した図14A記載の相互に接続されたナノ粒子フィルム

【図15】ポリ(n-ブチルチタネート)の化学構造

【図16A】本発明による、ポリ(n-ブチルチタネート)と相互に接続した二酸化チタンナノ粒子の化学構造

【図16B】本発明の例示的实施形態による、基材酸化物層に付着した図16A記載の相互に接続した二酸化チタンナノ粒子の化学構造

【図17】本発明の例示的实施形態による、 $\text{Li}^+$ イオンと錯体形成可能なポリ(4-ビニルピリジン)化合物との錯体形成反応によって起こるゲル化物の化学構造

【図18】本発明の例示的实施形態による、ポリエチレンオキサイドセグメントと錯体形成しているリチウムイオンの化学構造

10

20

30

40

50

【図 19 A - 19 C】本発明の例示的实施形態による、例示的共増感剤の化学構造

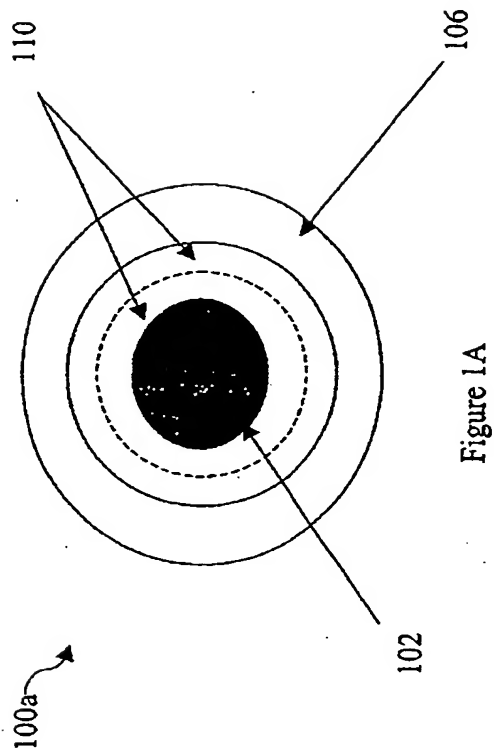
【図 20 A - 20 B】本発明の例示的实施形態による、共増感剤の他の例示的化学構造

【図 21】ジフェニルアミノ安息香酸の吸光度のグラフ

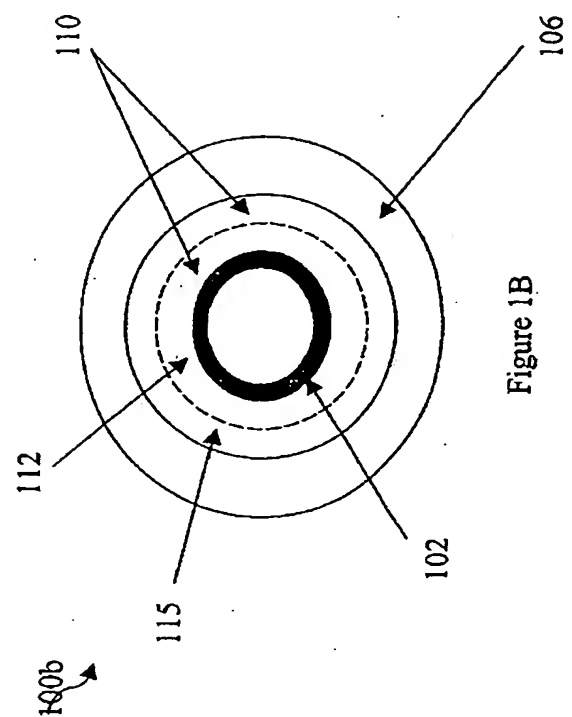
【図 22】本発明による、半導体プライマー層コーティングのコーティングの例示的实施形態

【図 23】本発明による、例示的太陽電池繊維の断面図

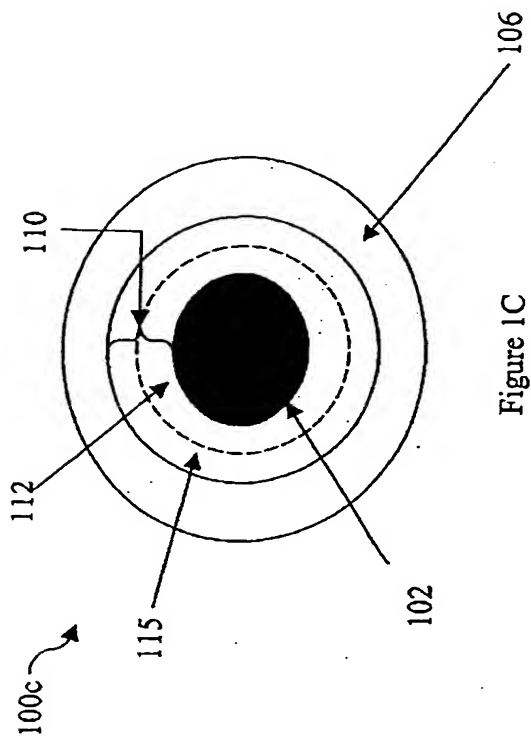
【図 1 A】



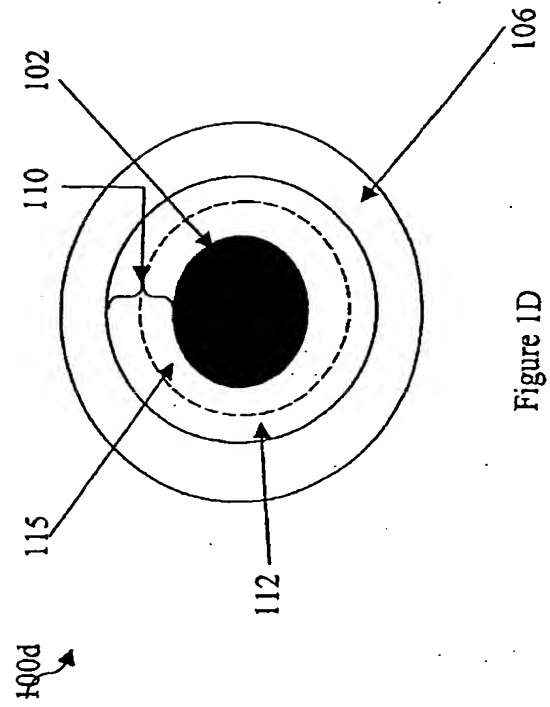
【図 1 B】



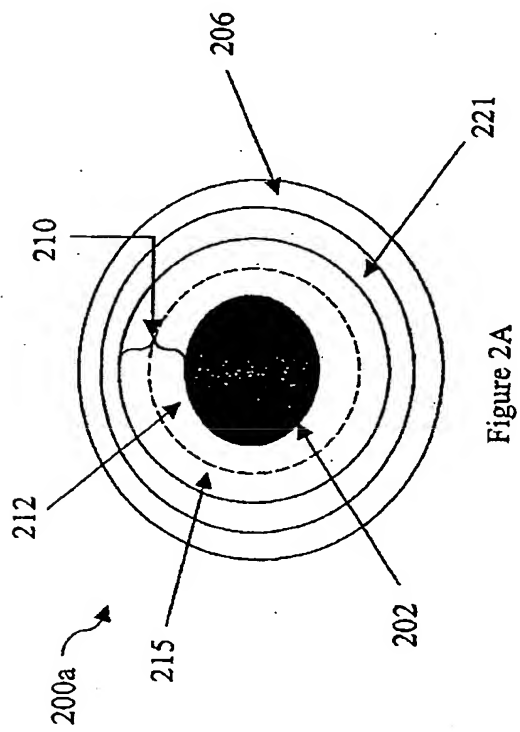
【図 1 C】



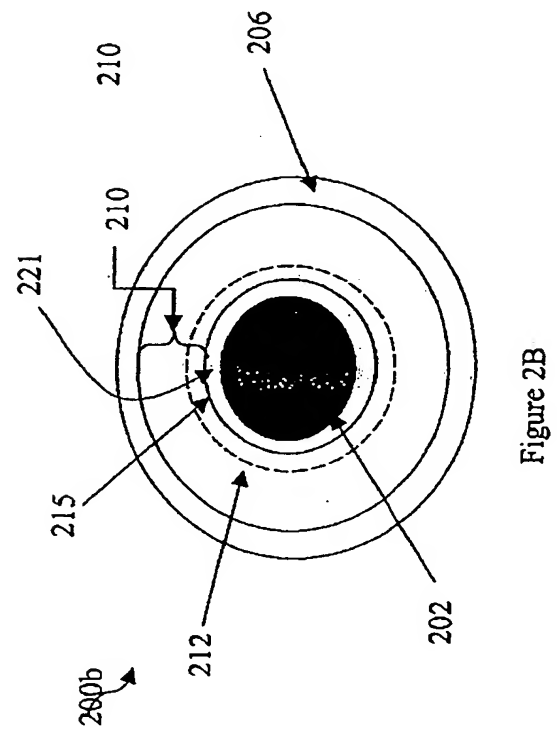
【図 1 D】



【図 2 A】



【図 2 B】



【図 2 C】

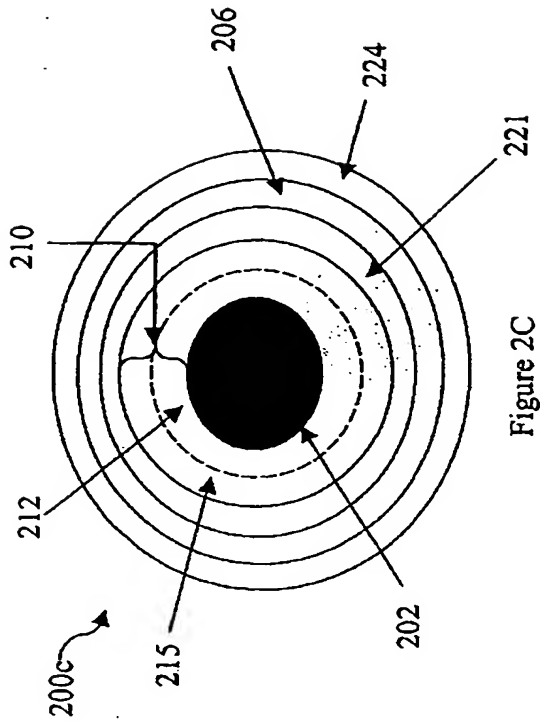


Figure 2C

【図 2 D】

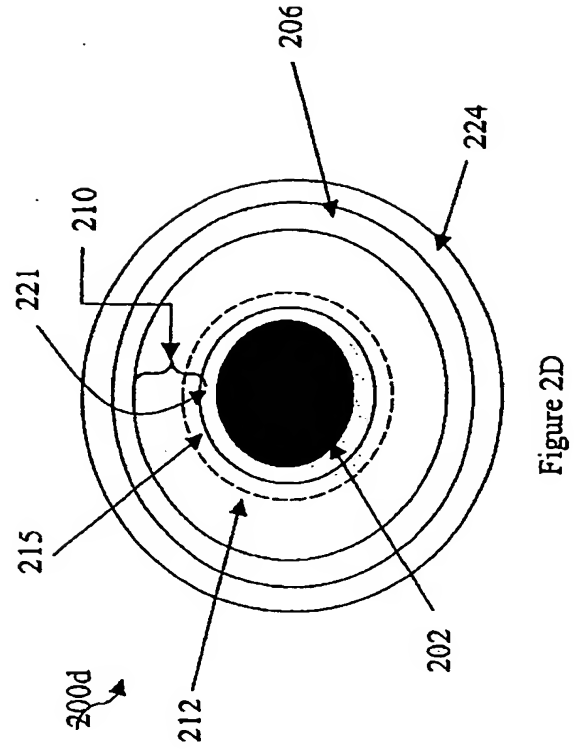


Figure 2D

【図 3 A】

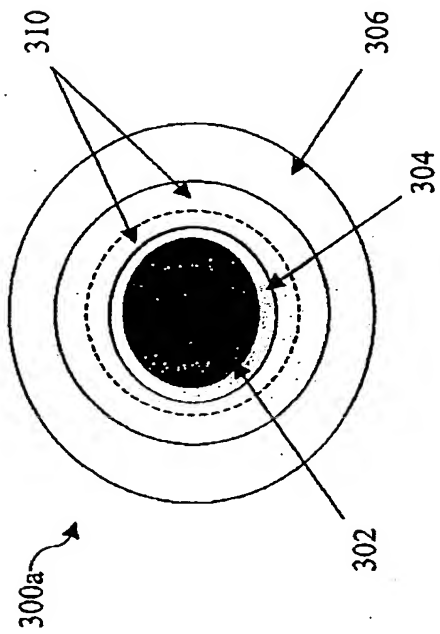


Figure 3A

【図 3 B】

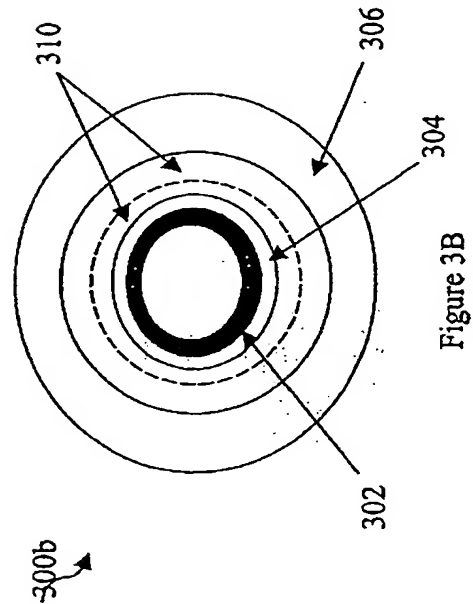


Figure 3B

【図 3 C】

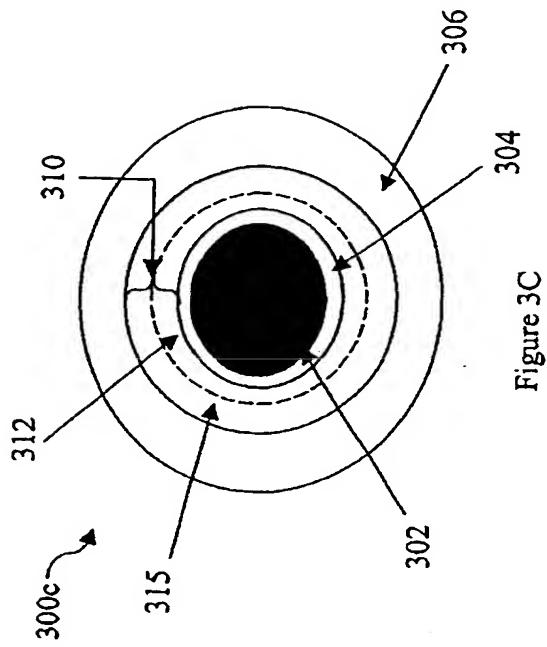


Figure 3C

【図 3 D】

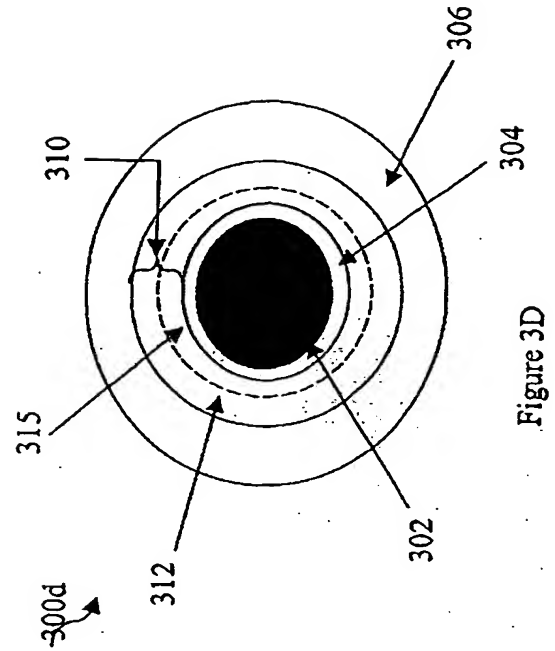


Figure 3D

【図 4 A】

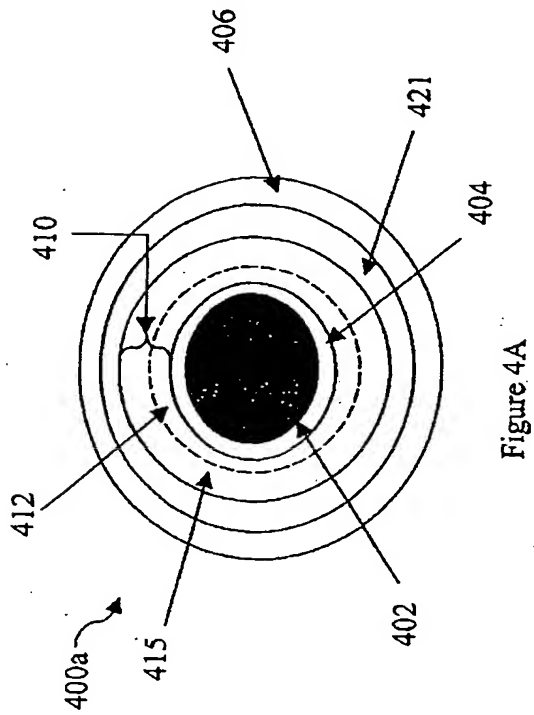


Figure 4A

【図 4 B】

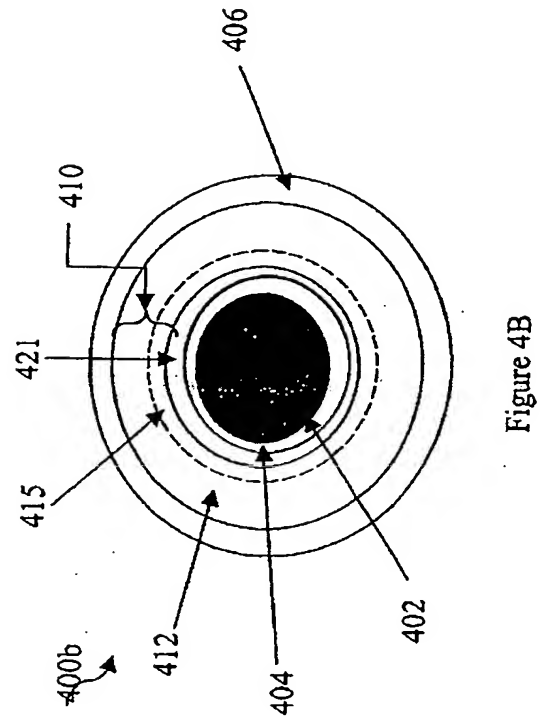


Figure 4B

【 図 4 C 】

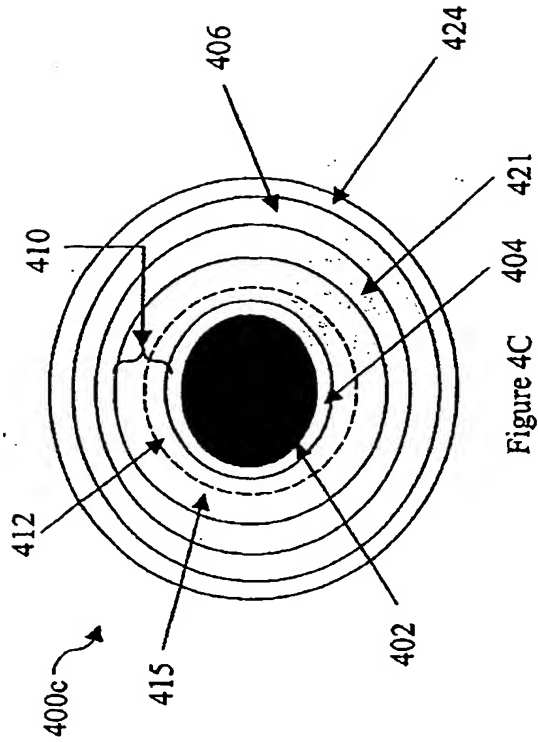


Figure 4C

【 図 4 D 】

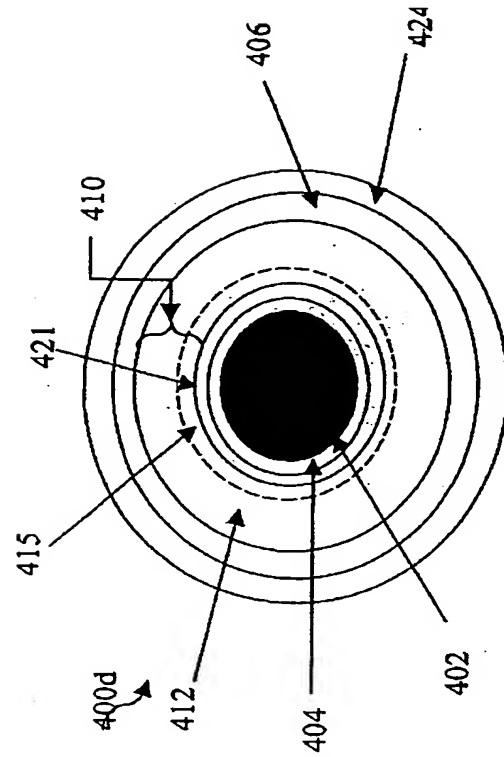


Figure 4D

【 図 5 】

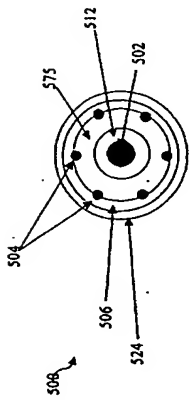


Figure 5

【 図 6 A 】

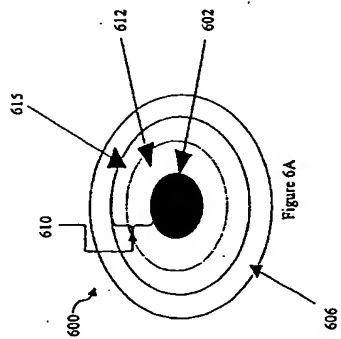


Figure 6A

【 図 6 B 】

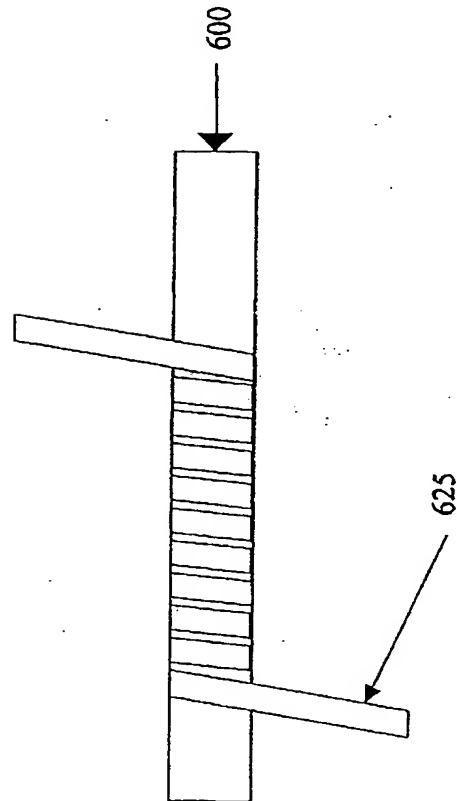


Figure 6B



【 図 6 C 】

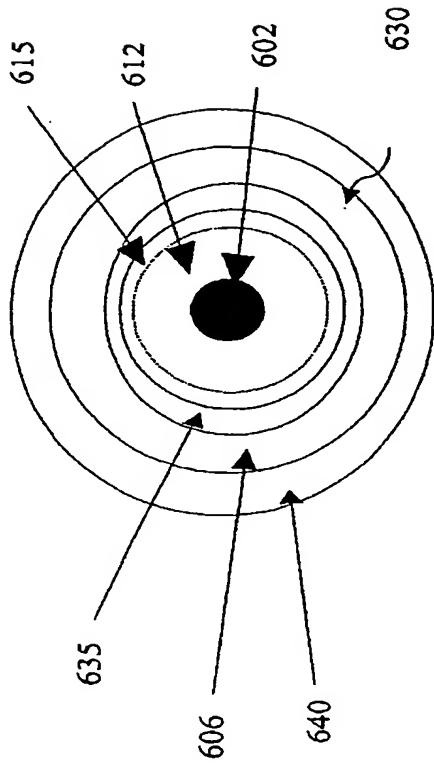


Figure 6C

【 図 7 】

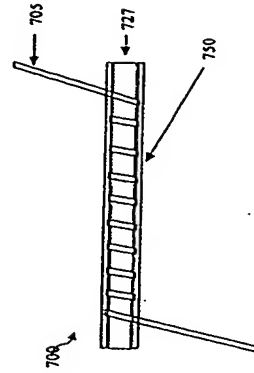


Figure 7

【 図 8 A 】

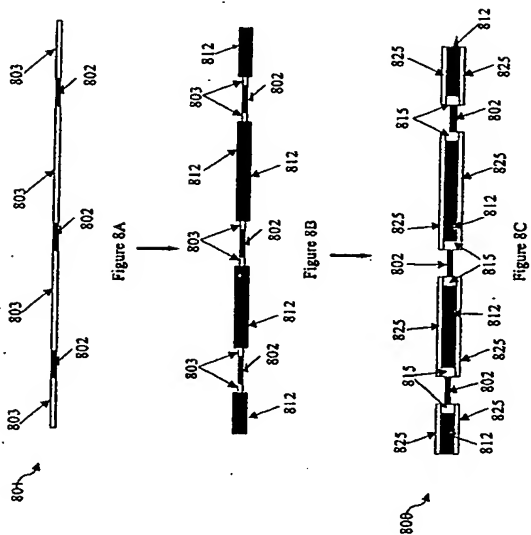


Figure 8A

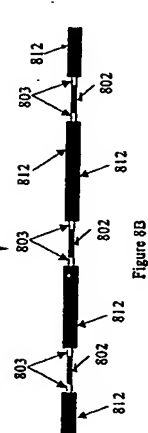


Figure 8B

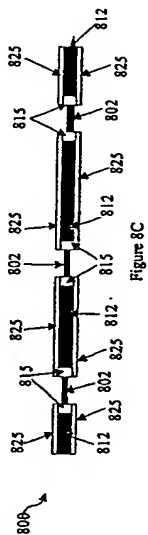


Figure 8C

【 図 8 B 】

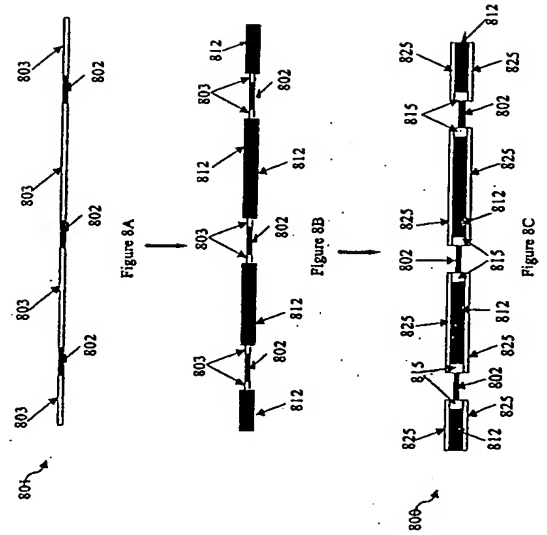


Figure 8A

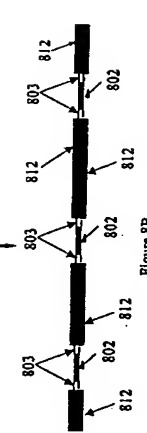


Figure 8B

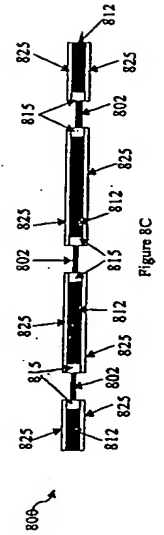
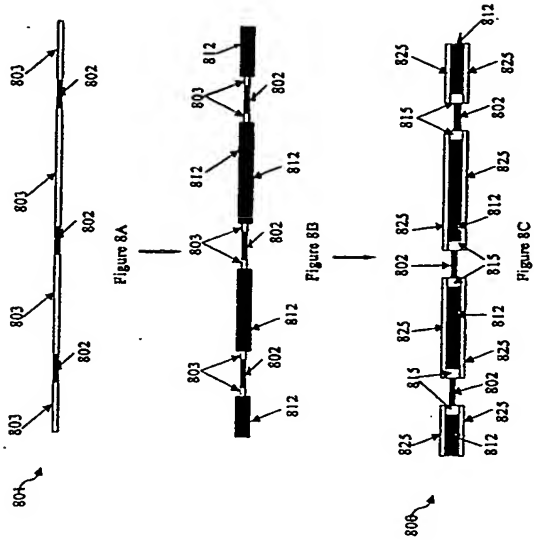
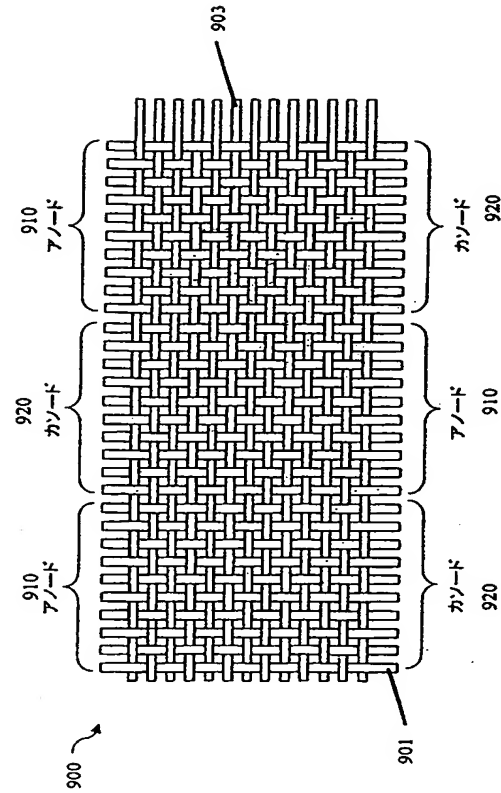


Figure 8C

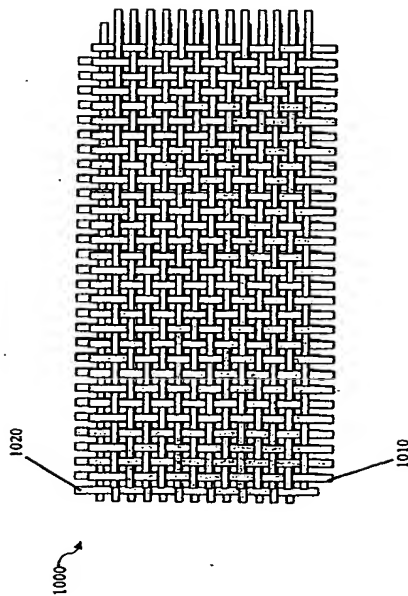
【図 8 C】



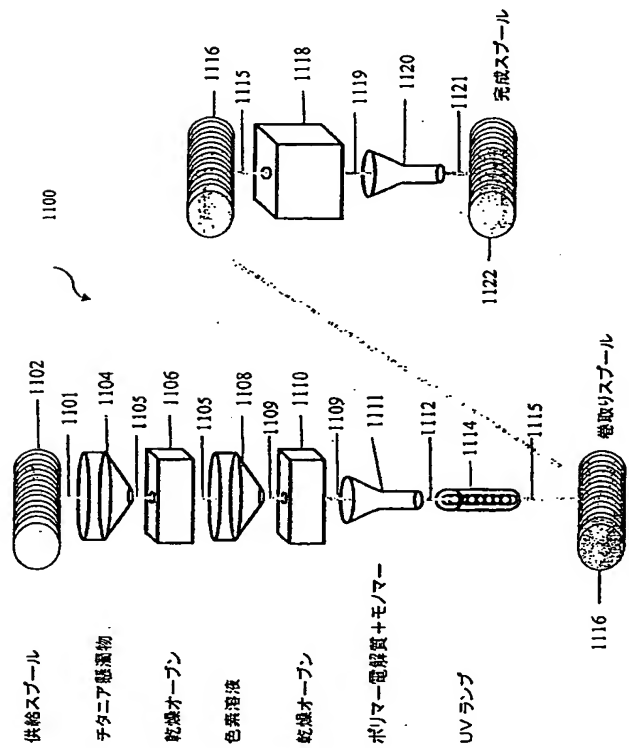
【图 9】



【 図 1 0 】



【圖 1 1】



【 図 1 2 】

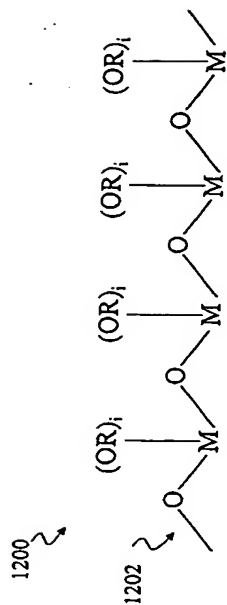


Figure 12

【 図 1 3 】

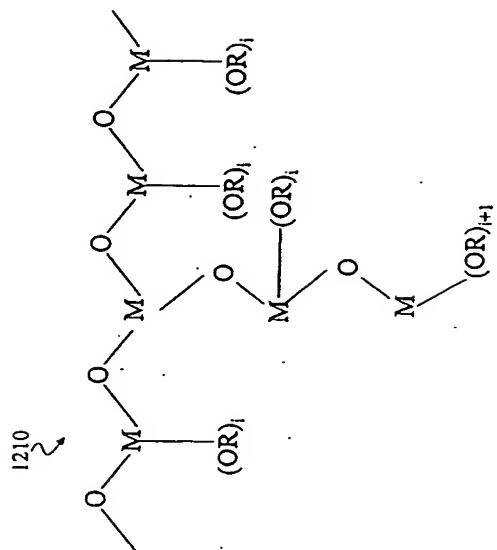


Figure 13

【 図 1 4 A 】

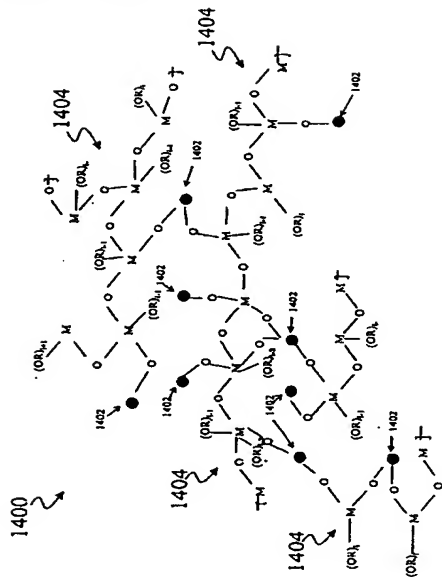


Figure 14A

【 図 1 4 B 】

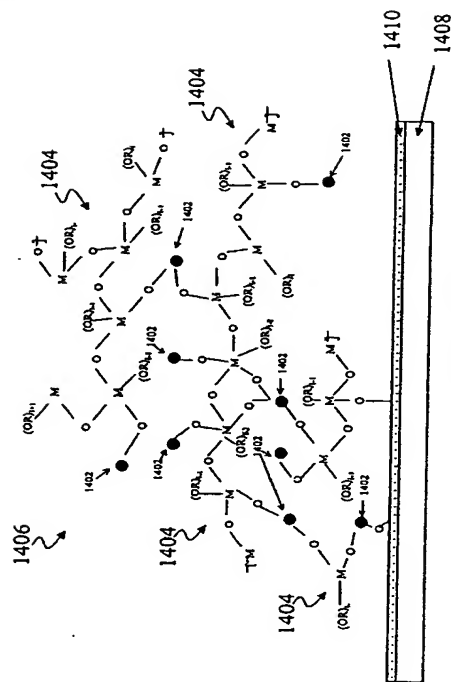


Figure 14B

【図 15】

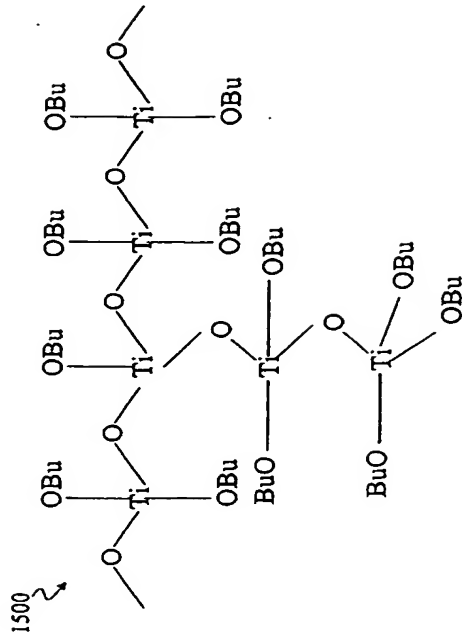


Figure 15

【図 16 A】

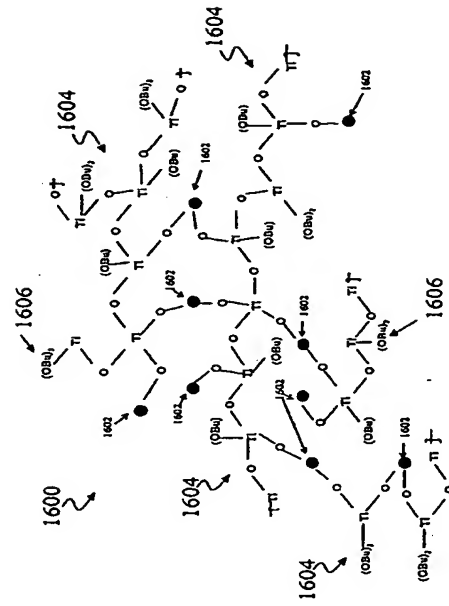


Figure 16A

【図 16 B】

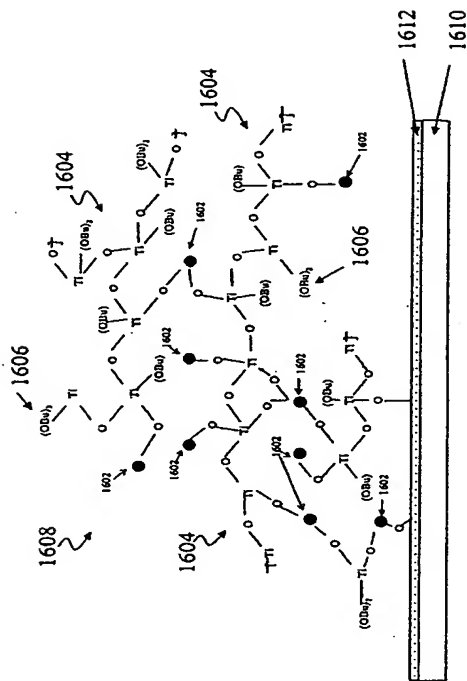


Figure 16B

【図 17】

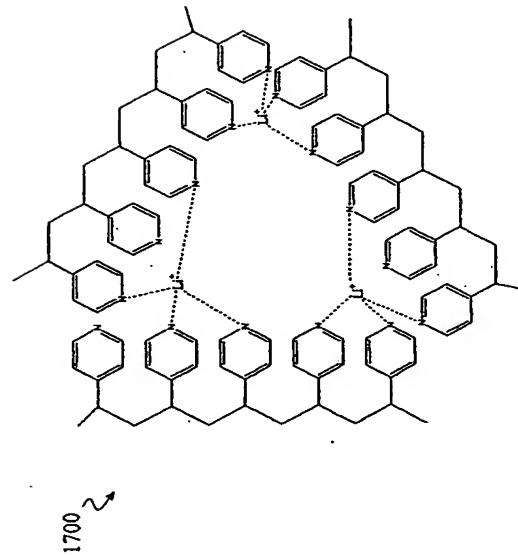


Figure 17

【図18】

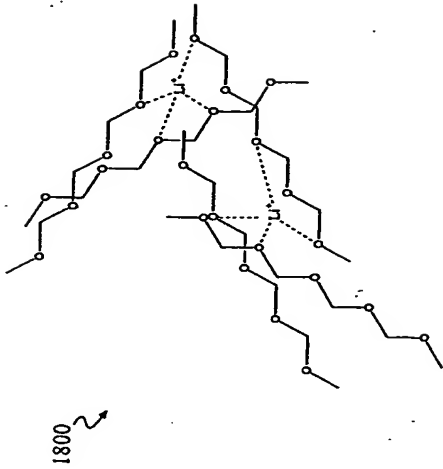


Figure 18

【図19A】

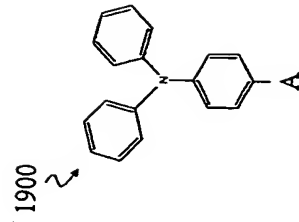


Figure 19A

【図19B】

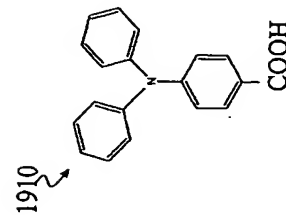


Figure 19B

【図19C】

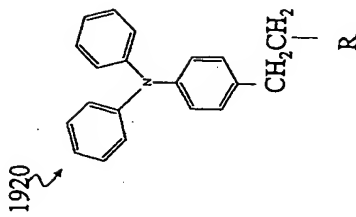


Figure 19C

【図20B】

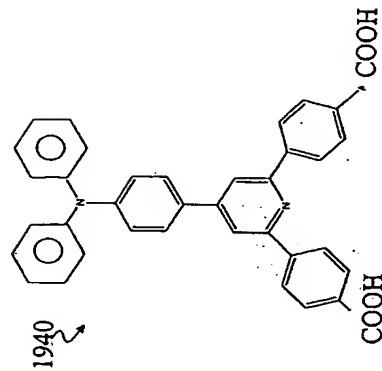


Figure 20B

【図20A】

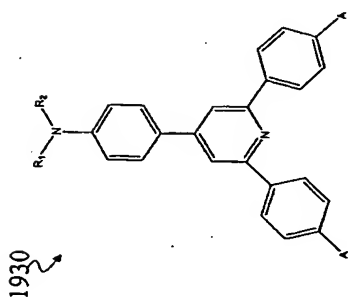
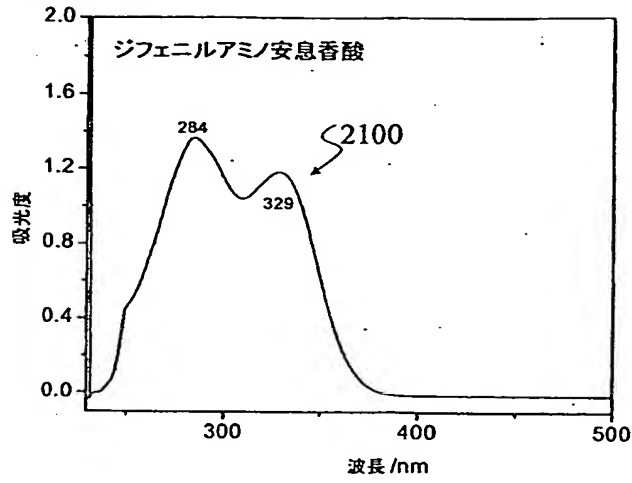


Figure 20A

【図 2 1】



【図 2 2】

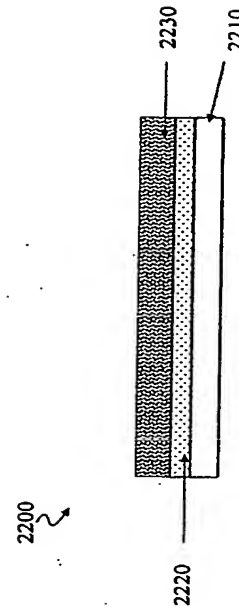


Figure 22

【図 2 3】

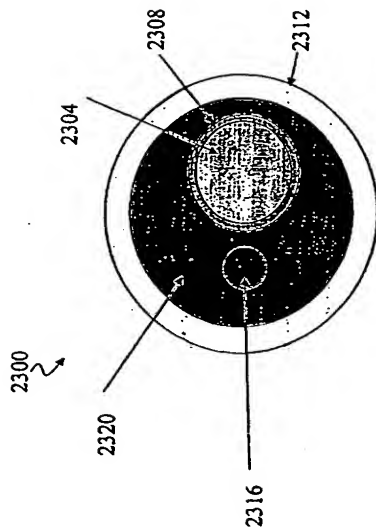


Figure 23

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/US 03/02261
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 H01L51/20 H01G9/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01G H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BAPS B ET AL: "Ceramic based solar cells in fiber form" EURO CERAMICS VII. 7TH CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, BRUGGE, BELGIUM, 9-13 SEPT. 2001, vol. 206-213, pt.2, pages 937-940, XP008022335 Key Engineering Materials, 2002, Trans Tech Publications, Switzerland ISSN: 1013-9826 abstract; figure 1B	1,7-11, 13-18, 20,22, 23,33, 35,37, 41-44, 47-52, 54-59
X	EP 1 033 762 A (BAUMGAERTNER MANFRED DR; SCHMID BAUMGAERTNER BEATE (DE)) 6 September 2000 (2000-09-06) paragraph '0012! - paragraph '0013! --- -/--	1-4,6, 22-24, 33,34,42
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not to conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 September 2003		Date of mailing of the international search report 26/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Königstein, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l. Patent Application No.  
 PCT/US 03/02261

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZOU X ET AL: "Photo-rechargeable battery with TiO <sub>2</sub> /carbon fiber electrodes prepared by laser deposition" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 62, no. 1-2, April 2000 (2000-04), pages 133-142, XP004195305 ISSN: 0927-0248 the whole document	1,7,9, 13,14, 17,20, 27-29, 31,41
X	US 5 474 621 A (BARNARD TIMOTHY J) 12 December 1995 (1995-12-12) the whole document	1,20
X	WO 00 76660 A (PPG IND OHIO INC) 21 December 2000 (2000-12-21) the whole document	1,22,23



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/02261

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1033762	A	06-09-2000	DE 19909417 A1	16-11-2000
			EP 1033762 A2	06-09-2000
US 5474621	A	12-12-1995	AU 3716295 A	09-04-1996
			WO 9609650 A1	28-03-1996
WO 0076660	A	21-12-2000	CA 2374322 A1	21-12-2000
			EP 1194234 A1	10-04-2002
			JP 2003519002 T	17-06-2003
			WO 0076660 A1	21-12-2000

## フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 60/368,832  
 (32)優先日 平成14年3月29日(2002.3.29)  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 60/400,289  
 (32)優先日 平成14年7月31日(2002.7.31)  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, M X, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

TEFLON

- (72)発明者 チッティバブ, ケシンニ  
 アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03063, ナシュア, ハンプシャー・ドライブ・46シー  
 (72)発明者 ガウディアナ, ラッセル, エイ  
 アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03054, メリマック, ベンローズ・レーン・2  
 (72)発明者 リ, リアン  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01863, ノース・チェルムスフォード, ウェルマン・アベ  
 ニュー・733  
 (72)発明者 エッカート, ロバート  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02420, レキシントン, バーリントン・ストリート・70  
 (72)発明者 モンテロ, アラン  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01985, ウェスト・ニューバリー, アルビオン・レーン・  
 10  
 (72)発明者 モンテロ, エドモンド  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01966, ロックポート, バック・ビーチ・ウェイ・1  
 (72)発明者 ワームサー, ポール  
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州01451, ハーバード, ホワイト・レーン・3

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB13 DA20 EA20 FA04 FA06 FA15 FA16 GA02 GA03  
 GA05 GA20  
 5H032 AA06 AS06 AS16 CC16 EE01 EE02 EE04 EE16 EE18 HH04  
 HH06